

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Серия «Учебник УрФУ»

# **Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика**

Учебник

*Под общей редакцией профессора,  
доктора технических наук Л. В. Жуковой*

*Рекомендовано методическим советом Уральского  
федерального университета для студентов вуза,  
обучающихся по направлению подготовки  
18.04.01 «Химическая технология»*

Екатеринбург  
Издательство УМЦ УПИ  
2020

УДК 681.7:535-1(075.8)  
ББК 32.843.2+22.37+22.343я73  
П26

*Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году*

Редакционная коллегия серии: доцент, кандидат технических наук Е. В. Вострецова; доцент, кандидат химических наук А. Б. Даринцева; И. Ю. Плотникова (ответственный редактор серии)

Авторы: Л. В. Жукова (предисловие, глава 3, общие выводы и выводы по главам), Д. Д. Салимгареев (глава 2), А. С. Корсаков (глава 4), А. Е. Львов (глава 1)

**Рецензенты:**

кафедра химии и технологии кристаллов Российского  
химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева  
(зав. кафедрой проф., д-р хим. наук *И. Х. Аветисов*);  
*В. В. Осипов*, проф., д-р физ.-мат. наук, член-корр. РАН, главный научный сотрудник,  
лаборатории Квантовой электроники Института электрофизики  
УрО РАН

**Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика :**

П26 учебник / Л. В. Жукова, Д. Д. Салимгареев, А. С. Корсаков, А. Е. Львов; под общей редакцией профессора, доктора технических наук Л. В. Жуковой; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина — Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2020. — 308 с. — (Учебник УрФУ)

ISBN 978-5-8295-0742-8

В книге дан обзор современного состояния в области создания и исследования терагерцовых материалов, работающих также и в инфракрасной области спектра. Описаны существующие и перспективные источники, приемники, передатчики, работающие в терагерцовом диапазоне длин волн. Большое внимание уделено отечественным разработкам нового класса кристаллических оптических материалов на основе твердых растворов систем:  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , которые являются в том числе квазибинарными сечениями концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ . Представлены технологии выращивания монокристаллов и получения оптической кристаллической керамики. Даны функциональные свойства перспективных терагерцовых монокристаллов и кристаллической оптической керамики.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология» по дисциплине «Синтез нанодефектных кристаллов». Книга может быть использована аспирантами, магистрами и бакалаврами, изучающими новые развивающиеся направления в оптическом материаловедении.

УДК681.7:535-1(075.8)

ББК 32.843.2 + 22.37 + 22.343я73

ISBN 978-5-8295-0742-8

© Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д.,  
Корсаков А. С., Львов А. Е., 2020

© Уральский федеральный  
университет, 2020

## Оглавление

Предисловие .....	7
Глава 1. Терагерцовая область спектрального диапазона.....	10
1.1. История развития терагерцового излучения .....	10
1.2. Преимущества и применение ТГц.....	13
1.2.1. ТГц-излучение при анализе биообъектов .....	15
1.2.2. ТГц-излучение в медицине .....	17
1.2.3. ТГц-системы обеспечения безопасности .....	21
1.3. Источники и приемники ТГц-излучения .....	30
1.3.1. Типы источников .....	30
1.3.2. Типы приемников .....	39
1.4. ТГц-материалы и оптика на их основе.....	45
1.4.1. Кристаллические материалы: кремний, кварц, сапфир .....	46
1.4.2. Полимерные материалы .....	50
1.4.3. Галогениды серебра .....	59
1.4.4. Оптические волокна для ТГц-диапазона .....	60
Выводы по главе 1 .....	64
Вопросы для самостоятельного контроля .....	65
Список библиографических ссылок к главе 1 .....	66
Глава 2. Оптические материалы для инфракрасного спектрального диапазона: кристаллы, стекла, ИК-световоды .....	75
2.1. Классификация ИК-материалов.....	75
2.2. Отечественные разработки нового класса кристаллических оптических материалов .....	77
2.3. Кристаллы на основе твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , $\text{TlCl} - \text{TlBr}$ , $\text{TlBr} - \text{TlI}$ и их физико-химические свойства .....	78
2.4. Диаграммы состояния систем на основе галогенидов одновалентного таллия $\text{TlCl} - \text{TlBr}$ и $\text{TlBr} - \text{TlI}$ .....	82
2.5. Кристаллы на основе твердых растворов систем $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ и $\text{AgBr} - \text{TlI}$ . Структурные характеристики базовых компонентов концентрационного тетраэдра $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$ .....	85

2.6. Термодинамика и кинетика фазовых переходов в системах $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ как квазибинарных сечениях разреза $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$ концентрационного тетраэдра $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ .....	97
2.6.1. Дифференциально-термический анализ .....	98
2.6.2. Аналитический модуль дифференциально-термического анализа .....	99
2.6.3. Фазовые переходы в системах $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .....	101
2.6.4. Рентгенофазовый анализ образцов систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .....	106
2.6.5. Новая диаграмма плавкости системы $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .....	113
2.6.6. Новая фазовая диаграмма системы $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .....	117
2.7. Уточнение фазовых диаграмм систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .....	119
2.8. Исследование диаграммы плавкости системы $\text{AgBr} - \text{AgI}$ .....	123
2.9. Определение областей гомогенности изотермического сечения $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ концентрационного тетраэдра $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ .....	128
Выводы по главе 2 .....	129
Задачи на описание и построение диаграмм фазовых равновесий «температура – состав» и проведение расчетов на их основе .....	130
Список библиографических ссылок к главе 2 .....	142
Глава 3. Технология выращивания монокристаллов и получения оптической кристаллической керамики на основе твердых растворов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ .....	151
3.1. Гидрохимический метод получения высокочистой шихты .....	152
3.2. Получение нанодефектных монокристаллов и их морфология.....	155
3.3. Химико-механическая обработка .....	162
3.4. Субтерагерцовая кристаллическая керамика на основе твердых растворов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$ .....	163
Выводы по главе 3 .....	166



Список библиографических ссылок к главе 3 .....	167
Глава 4. Функциональные свойства ик и терагерцовых кристаллов и керамики на основе галогенидов серебра и таллия (I).....	171
4.1. Определение спектрального диапазона пропускания ИК-кристаллов .....	172
4.1.1. Спектральное оборудование .....	172
4.1.2. Спектральное пропускание .....	172
4.2. Определение дисперсии показателя преломления.....	181
4.2.1. Подготовка образцов .....	181
4.2.2. Схема Майкельсона для He-Ne и CO <sub>2</sub> лазера .....	182
4.2.3. Спектроскопическое определение действительной части показателя преломления.....	189
4.2.4. Определение мнимой части показателя преломления.....	193
4.2.5. UV-NIR спектроскопическое определение показателя преломления на краю поглощения .....	194
4.2.6. Дисперсия показателя преломления.....	198
4.3. Определение фотостойкости.....	227
4.3.1. Оборудование .....	227
4.3.2. Определение фотостойкости кристаллов .....	228
4.4. Исследование оптической прозрачности кристаллов на основе твердых растворов систем AgHal – TlHal в терагерцовом диапазоне .....	238
4.4.1. Оборудование .....	240
4.4.2. Методика эксперимента .....	242
4.4.3. Терагерцовые и миллиметровые спектры пропускания и поглощения.....	244
4.5. Механические свойства. Исследование зависимости влияния состава кристаллов на коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига.....	247
Выводы по главе 4 .....	249
Задачи.....	251
Список библиографических ссылок к главе 4.....	255

Выводы.....	259
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	261
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	267
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	271
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	278
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	286
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	295
ПРИЛОЖЕНИЕ 7.....	305

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из прорывных и передовых направлений фундаментальной науки является исследование и освоение спектрального диапазона 3,0 мм – 30,0 мкм, т. е. терагерцовой и миллиметровой области 0,1–10,0 ТГц. В настоящее время терагерцовые и миллиметровые диапазоны остаются малоизученными, несмотря на их перспективность. Этот факт можно объяснить достаточно скудным наличием терагерцовых материалов, малым количеством специалистов, что является следствием ограниченности учебно-методической литературы. В связи с этим создание учебно-методического комплекса по многофункциональным материалам на базе нанодефектных монокристаллов и оптической кристаллической керамики для передачи, управления, регистрации и генерации излучения в широком спектральном диапазоне, охватывающем видимую, инфракрасную, терагерцовую и миллиметровую области, является востребованным. Этому направлению посвящен настоящий учебник.

В учебнике представлены актуальная информация о современном состоянии научных и прикладных исследований в области терагерцовых и ИК оптических материалов – стекол, кристаллов и инфракрасных световодов на их основе. Показано развитие в мире волоконной оптики среднего инфракрасного диапазона, в котором лидирующие позиции принадлежат российским ученым в области создания нового класса галогенидных кристаллов, предназначенных в основном для изготовления методом экструзии нанополикристаллических ИК световодов. Все представленные теоретические данные опираются на литературные источники, приведенные в конце каждой главы. Дополнительно для повышения качества усвоения материала учащимися в конце глав приведены вопросы для самоконтроля и практические задачи. В приложениях 1, 2 приведены рекомендуемые к выполнению лабораторные работы. Также в приложениях 3 – 6 приведен справочный материал для выполнения задач и лабораторных работ. Ключи к решению задач находятся в приложении 7.

В России и мире активно ведутся поиск и создание новых прозрачных материалов для видимого, инфракрасного и терагерцового излучений, а также разработка компактной техники и устройств генерации, передачи и приёма электромагнитного излучения в широком спектральном диапазоне.

В течение ряда лет в Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ) выращивают и исследуют кристаллы системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ . Уточнена диаграмма плавкости этой системы, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения. Кристаллы и инфракрасные световоды на их основе нетоксичны, негигроскопичны и высокопластичны, поэтому находят широкое применение в науке и технике.

В 2011 году в УрФУ был создан Инновационно-внедренческий центр «Центр инфракрасных волоконных технологий» (ИВЦ «ЦИВТ»), директор Жукова Л. В. Деятельностью центра являлось проведение фундаментальных, прикладных и коммерческих исследований в области разработки новой элементной базы: монокристаллов, оптической кристаллической керамики, ИК световодов различной структуры для фотоники, лазерной медицины и техники, микро- и оптоэлектроники, волоконной оптики среднего ИК диапазона (2–25 мкм).

Создан новый класс кристаллов и гетерофазной керамики, соединяющий твердые растворы кубической и ромбической фаз на основе систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , которые являются квазибинарным сечением разреза  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$  концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{I} - \text{I}$ . Разработанные оптические материалы высокопрозрачны без окон поглощения от 0,4 до 60,0–65,0 мкм и от 290 до 6000 мкм в зависимости от состава и структуры. Они фото- и радиационностойкие, пластичные и негигроскопичные, а в следствие высокой прозрачности не только в видимом и инфракрасном диапазоне, но и в терагерцовом и миллиметровом, востребованы для изготовления ТГц оптики. Высокая фото- и радиационная стойкость достигается за счет введения в кристаллическую решетку  $\text{AgI}$ ,  $\text{TlI}$ ,  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .

Разрабатывается и внедряется полный технологический цикл, включающий проектирование и изготовление нестандартного оборудования по синтезу высокочистого сырья, росту кристаллов, синтезу гетерофазной керамики, получению микроструктурированных ИК световодов и созданию волоконно-оптических систем широкого применения. С 2019 года на базе Инновационного центра создана Научная лаборатория «Волоконных технологий и фотоники».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология» по дисциплине «Синтез нанодфектных кристаллов». Книга может быть использована аспирантами, магистрами и бакалаврами, изучающими новые развивающиеся направления в терагерцовой, инфракрасной оптике и оптическом материаловедении.

Авторы выражают глубокую благодарность своим коллегам, работающим в лаборатории «Волоконных технологий и фотоники», а также сотрудникам лаборатории экспериментальных методов субмиллимитровой спектроскопии Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, заведующему лабораторией доктору физико-математических наук И. Е. Спектору, ведущему научному сотруднику Г. А. Командину, сотрудникам лаборатории радиофизических и оптических методов исследования окружающей среды (РОМИОС) Национального исследовательского Томского государственного университета, младшему научному сотруднику Н. Н. Юдину и его коллегам, за помощь в исследовании свойств материалов в ТГц-диапазоне спектра.

# ТЕРАГЕРЦОВАЯ ОБЛАСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА

## 1.1. История развития терагерцового излучения

Терагерцовый диапазон еще не имеет стандартного определения. Часто его определяют как область спектра от 0,1 до 30 ТГц. Диапазон от 10 до 30 ТГц, однако, превышает дальний ИК-диапазон и вторгается в средний ИК-диапазон, где используются оптические технологии. Если имеют дело с сверхширокополосными терагерцовыми импульсами, то используют 0,1–10 ТГц как универсальное определение терагерцового диапазона. Рисунок иллюстрирует ТГц-диапазон в электромагнитном спектре (рис. 1.1).

Изучение явлений природы, имеющих отношение к терагерцовому (ТГц) диапазону частот электромагнитного излучения и определяемому как 0,1–10 ТГц (диапазон длин волн 3 мм – 30 мкм), сейчас признается как одно из передовых и прорывных направлений фундаментальной науки и техники. Многие фундаментальные научные исследования и разработки современных технологий ТГц-диапазона остаются еще малоразвитыми по сравнению с относительно развитой областью науки и техники электромагнитного излучения микроволнового и оптического диапазонов частот [1–3].

История развития учения о коротких электромагнитных волнах тесно связана с Московским университетом, с лабораторией электромагнетизма имени Максвелла, в которой в 20-е годы прошлого века, продолжая исследования П.Н.Лебедева по получению коротких электромагнитных волн, работала А.А.Глаголева-Аркадьева. Под руководством своего мужа, профессора В.К. Аркадьева, она приступила к поиску нового метода получения электромагнитных волн, лежащих в промежуточной области между радиоволновой и оптической областью спектра [4]. Наполнение этой области на тот момент было важной задачей, необходимой для доказательства единой природы световых и электромагнитных волн (рис. 1.1).

И в 1922 г. А.А. Глаголева-Аркадьева изобретает источник таких волн, который она называет «массовым излучателем» (рис. 1.2), и на съезде российской ассоциации физиков в Нижнем Новгороде докладывает свои результаты о свойствах электромагнитных волн, лежащих в диапазоне от 50 мм до 82 мкм, в промежутке между радиоволновым и

инфракрасным диапазонами спектра [5] (в современной классификации эти волны охватывают дальнюю область ИК-спектра и часть СВЧ микроволнового диапазона и получили название ТГц-диапазона частот).

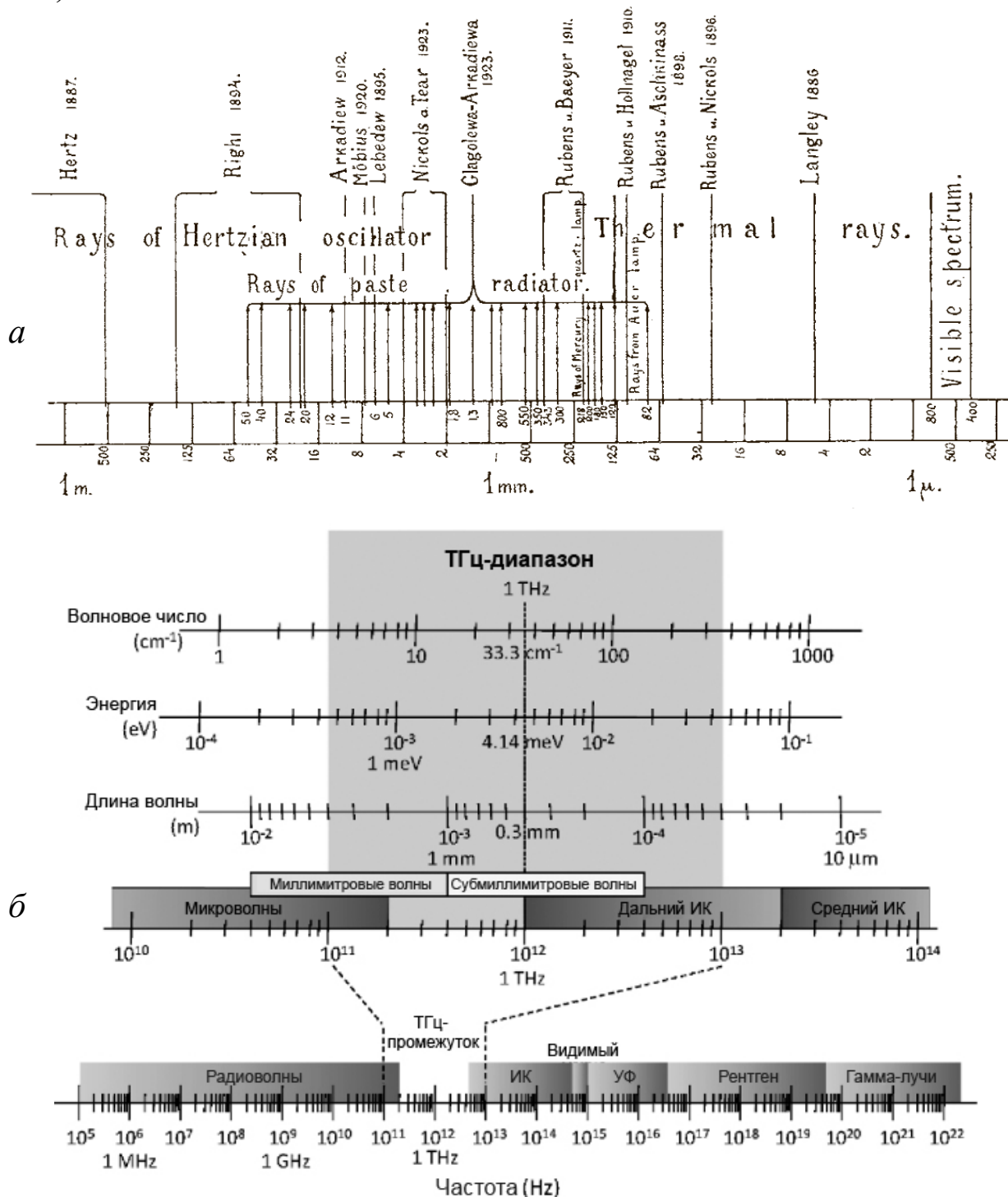


Рис. 1.1. Спектральные диапазоны:

а – ранняя шкала электромагнитных волн (1924 г.) [4];

б – современная классификация, выделенная область соответствует ТГц-диапазону

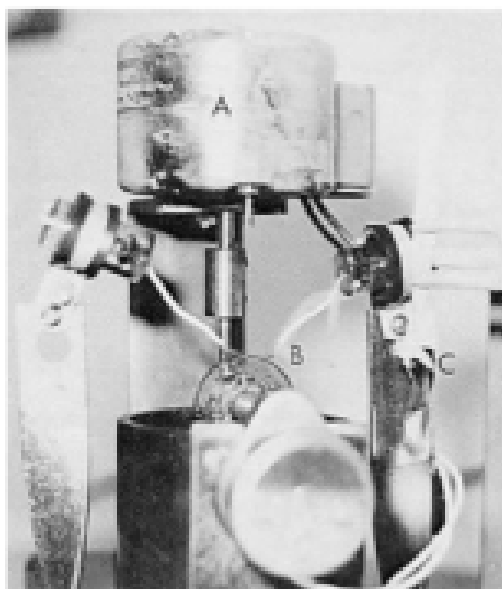


Рис. 1.2. «Массовый» генератор терагерцового излучения [5]

Эта работа доказала единую природу световых и электромагнитных волн. Благодаря чему А.А. Глаголева-Аркадьева получила признание и широкую известность не только в научном сообществе СССР, но и во всем мире. Работы по совершенствованию техники генерации электромагнитного излучения предельно коротких длин волн электромагнитного излучения не прекращались учеными Московского университета и в годы войны. Продолжались исследования эффектов, связанных с излучением «массового излучателя»: разрабатывались теория его генерации и возможности модификации, а также начались первые работы по применению излучения этого диапазона длин волн в технике, биологии, системах связи и безопасности. Именно в годы войны была предпринята первая попытка использовать излучение «массового излучателя» для поиска противопехотных мин. Уникальность свойств электромагнитного излучения «массового излучателя» была понятна уже в то время, но большой размер и плохая мобильность самого «массового излучателя» и разработанного на его основе регистратора излучения не позволили развить широко его практическое применение.

Появление надежных и практичных источников и детекторов терагерцового излучения в 80-х годах XX века связано с лазерами со сверхкороткими импульсами [6]. Сейчас можно считать уже сформировавшимися такие направления, как генерация и применение ТГц-излучения, получаемого с помощью синхротронных ускорителей, лазеров на свободных электронах и ламповых источников, исследование процессов распространения ТГц-излучения в свободном пространстве,



ТГц-лидары и новые принципы передачи информации в ТГц-диапазоне частот. В последние годы начали активно развиваться сразу несколько принципиально новых направлений, ранее не свойственных этому диапазону частот, таких как: медицина и биология, исследование протекания химических реакций, томография, формирование информационных кофокальных изображений, влияние терагерцового излучения на метаматериалы, возбуждение плазмонных волн [7, 8].

После первой демонстрации принципов импульсной ТГц-спектроскопии в конце 80-х годов XX века [9] наблюдался значительный прогресс, обусловленный появлением более интенсивных источников ТГц-излучения и более чувствительных детекторов, обеспечивающих новые возможности для глубокого понимания фундаментальной науки в ТГц-частотном диапазоне. Преобразование лазерного излучения фемтосекундной длительности в импульсное терагерцовое излучение происходит с помощью полупроводниковых дипольных антен [10] в нелинейно-оптических кристаллах, а также в плазме оптического пробоя [11, 12]

## **1.2. Преимущества и применение ТГц**

Вследствие малой энергии квантов ТГц-излучение сравнительно безопасно для живых организмов и потому может быть использовано для выявления патологий и новообразований методами ТГц-томографии.

Методы ТГц-спектроскопии во временной области (time-domain), основанные на применении широкополосных когерентных импульсов, позволяют выявлять характерные спектральные особенности («отпечатки пальцев») различных молекул, что важно для обнаружения и идентификации опасных веществ и наркотиков, для экспресс-анализа состава выдыхаемых газов при диагностике заболеваний, для контроля сельскохозяйственных (в том числе и пищевых) продуктов.

Многие процессы в жидкостях происходят в ТГц-диапазоне и могут зондироваться ТГц-волнами. ТГц-спектроскопия дает информацию о структуре и динамике белков. Можно выделить многие аминокислоты на основе их ТГц-спектров, особенно в кристаллической форме. ТГц-спектры индивидуальных пар ДНК могут использоваться для анализа динамики биопроцессов. Можно проводить безмаркерные (label-free) измерения взаимодействия белков при изучении клеточной активности живых клеток. Различия во влажности тканей, строении и

химическом составе веществ также легко детектируются с помощью ТГц-волн, поскольку последние сильно поглощаются водой. Это дает возможность ранней диагностики болезней. Ниже отмечены основные особенности ТГц-излучения, а также представлены современные источники ТГц-волн [13].

#### Характеристики и особенности ТГц-излучения

Характеристики ТГц-излучения	Особенности ТГц-излучения
Частотный диапазон 100 ГГц (3 мм) – 30 ТГц (10 мкм)	Эффективность рэлеевского расстояния около $1/\lambda^4$ (поглощение в мелкодисперсных материалах и мутных средах меньше, чем в ИК- и видимом диапазонах). Пространственное разрешение, определяемое критерием Аббе ( $\min A \sim A$ ), больше, чем на СВЧ
Энергетический диапазон 0,04–0,0012 эВ	Характеристические энергии связи в веществах и объектах, соответствующие ТГц-диапазону: <ul style="list-style-type: none"> <li>• вращательные спектры молекул</li> <li>• колебания коллективных мод ДНК и белков</li> <li>• колебания твердотельной плазмы неионизирующего излучения (биологически безвредно в отличие от рентгеновских и у-лучей)</li> </ul>

#### ТГц-излучатели

Частотный диапазон	
100 ГГц – 1 ТГц	Свыше 1 ТГц
Туннельно-резонансный и униполярный фотодиоды	Синхротроны
Вакуумные диоды и триоды	Лазеры на свободных электронах
ЛБВ, ЛОВ (прямая, обратная волны)	Газовые, молекулярные лазеры
Гиротрон (вращение с циклотронной частотой)	Нелинейно-оптические преобразователи на импульсных фемтосекундных лазерах Квантово-каскадные лазеры
Принцип: <ul style="list-style-type: none"> <li>• транспорт носителей заряда (время пролета)</li> <li>• постоянная времени, определяемая размерами (емкостью и сопротивлением)</li> </ul>	Принцип: <ul style="list-style-type: none"> <li>• квантово-механический переход между энергетическими уровнями</li> <li>• разность заселенностей</li> <li>• стимулированное излучение</li> <li>• тепловой фон (кТ)</li> </ul>

### 1.2.1. ТГц-излучение при анализе биообъектов

Известны применения ТГц-излучения для распознавания структурных состояний белков, мониторинга рецепторных связей, безмаркерного секвенирования ДНК, визуализации и каталогизации поглощения и механизма контрастирования в тканях, исследования радиационных эффектов в биопроцессах и образцах [14]. Поскольку энергия ТГц-фотонов мала (несколько милливольт), то повреждения клеток или тканей вследствие тепловых эффектов незначительны, так как сильное резонансное поглощение маловероятно. В то же время эти энергии согласуются с молекулярными вибрационными, торсионными и либрационными модами в жидкостях и твердых телах, что важно для спектроскопии. При прохождении ТГц-излучения через ткани доминирует механизм рассеяния Май – Тиндаля ( $f^2$ ), а не механизм рэлеевского рассеяния ( $f^4$ ), который преобладает в ИК- и видимом диапазонах, поскольку размер клетки много меньше длины волны. При этом наиболее важными свойствами материалов являются электрическая восприимчивость и объемная проводимость. При взаимодействии ТГц-излучения с биоматериалами имеет место сильное поглощение из-за диэлектрической поляризации. Это поглощение соответствует релаксационной модели Дебая в полярных жидкостях до 1 ТГц (экспоненциальная зависимость прохождения мощности  $P_{out}/P_{in} = e^{-ax}$ , коэффициент поглощения  $a > 500 \text{ см}^{-1}$  на 3 ТГц или свыше 2000 дБ/см). На рис. 1.3 и 1.4 показаны спектры поглощения и преломления деионизованной воды и кожи, а также жировой и мышечной тканей [15].

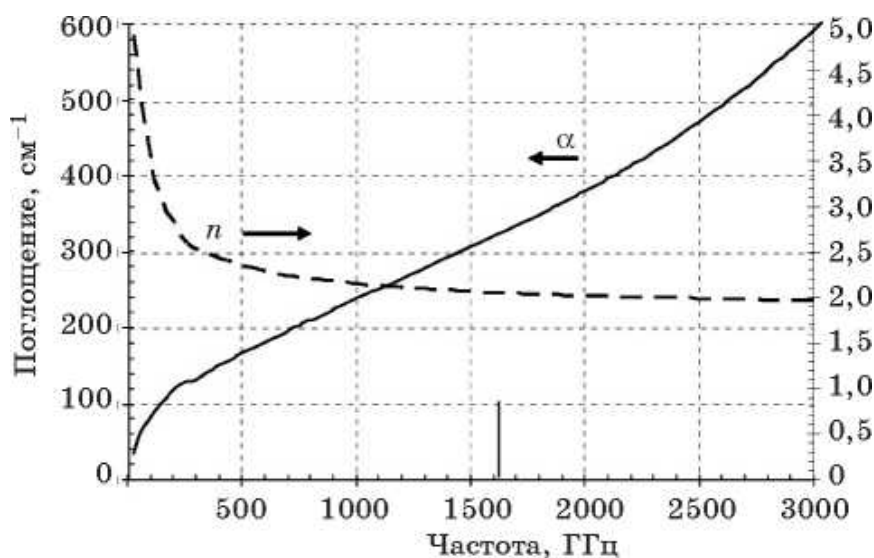


Рис. 1.3. Спектры поглощения и преломления деионизованной воды [15]

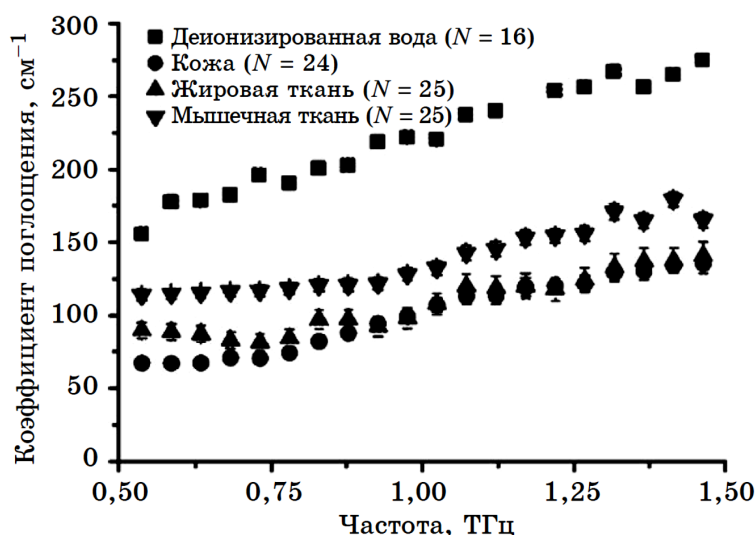


Рис. 1.4. Спектры поглощения воды, кожи, жировой и мышечной тканей [15]

На низких частотах удельное сопротивление крови то же, что и у нелегированного кремния ( $6140 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), и, следовательно, имеют место потери даже без учета поглощения воды. Типичным тканям (жировая ткань, ткани коры головного мозга, печени, мышц) свойственно более высокое удельное сопротивление (свыше  $1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), по крайней мере до МГц-частот. Поскольку реальные материалы состоят из проводящих и непроводящих частиц в суспензии или слоях, ВЧ-параметры будут различаться. Однако эти различия малы на общем высоком уровне поглощения (например, при  $120 \text{ ГГц}$  коэффициент поглощения крови, сыворотки, солевого раствора и питательной среды имеет значения  $75, 71, 79, 83 \text{ см}^{-1}$  соответственно [16]).

Переходя от поглощения к отражению, можно наблюдать гораздо более информативную картину. Например, показатель преломления дистиллированной воды ( $1,33$  в видимом диапазоне) меняется от  $80$  ( $1 \text{ ГГц}$ ) до  $2$  ( $1 \text{ ТГц}$ ), так же как и показатели крови и тканей. Таким образом, для идентификации типов тканей измерения частотного спектра отражения более актуальны, чем измерения спектра поглощения. Однако высокий коэффициент поглощения, ограничивающий проникновение ТГц-излучения через ткани, позволяет получить высокий контраст тканей с разным содержанием воды. Это важно, например, при обследовании ожогов на некротических образцах кожи и при изучении морфологии опухолей.

ТГц-спектроскопия весьма актуальна, например при сравнении сигнатур отражения или поглощения образцов, подвергшихся химическим или физическим изменениям (различия конформных состояний,

изменение плотности или поляризации, дегидратации, температуры). Весьма перспективны измерения авидин-биотиновой связи [17] и ДНК-гибридизации [18]. Авидин-биотиновая связь используется в биотехнологии для прикрепления производимых белков к поверхностям в селективной хроматографии, при транспортировке лекарств и флуоресцентной маркировке. Процесс связывания приводит к изменению показателя преломления поверхностной пленки, что легко изменяет отражение ТГц-луча. Аналогичное изменение преломления происходит, когда ДНК в растворе гибридизируется. Труднее количественно определять конформные изменения таких состояний, как свертки или сгибы молекулярных цепочек. Исследование родопсина особенно интересно и позволит реализовать в реальном времени мониторинг изменений после подбора соответствующих частот [19]. Помимо молекулярных сигнатур, на основе ТГц-спектроскопии уже сделаны каталоги изображений (ТГц-видение) нормальных и поврежденных тканей в диапазоне 500–1500 ГГц [16].

### **1.2.2. ТГц-излучение в медицине**

Одно из наиболее актуальных применений ТГц-излучения в медицине – раннее обнаружение и диагностика болезней. Хорошими примерами являются идентификация кариеса [20], оценка степени ожога кожи [21], контроль заживления и рубцевания ран [22], обнаружение субдермальной карциномы [22]. Прозрачность материалов в ТГц-диапазоне позволяет обследовать рану без снятия гипса или бинтов. ИК- и микроволновая термография используется в неврологии, онкологии, ревматологии, офтальмологии, кардиологии, дерматологии и хирургии. Для формирования теплового изображения требуется разрешение менее 0,1 К. Типичные градиенты температур в коже (от внутренней к внешней поверхности) составляют 0,2–0,5 К/мм [23]. Современные неохлаждаемые тепловые ИК-камеры на микроболометрах имеют разрешение менее 0,04 К при частоте кадров 30 Гц. В ТГц-диапазоне такое разрешение пока не достигнуто. Однако преимуществом ТГц-камеры является проникающая способность, т. е. возможность получения 3D-изображений (в частности возможность обнаружения подкожных «горячих» областей). Кроме того, ТГц-видение позволяет идентифицировать болезни дыхательной, пищеварительной и сосудистой систем посредством эндоскопии или катетеризации. Благодаря различию отра-

жательных сигнатур тканей уже получены хорошие результаты применения ТГц-систем для выявления атеросклероза, бляшек, жировых слоев, рубцов и других эндотелиальных аномалий [15].

Со времени изобретения первых субмиллиметровых (терагерцовых) генераторов (середина 1960-х гг.) многократно исследовалось воздействие ТГц-излучения на организм, причем изучались не только тепловые эффекты (нагрев тканей), но и информационные [24]. К таким эффектам относят проницаемость и адгезию клеточной мембраны, синтез АТФ, иммунную реакцию, скорость метаболизма, возбуждение рецепторов центральной нервной системы, электрическое воздействие на кору головного мозга и другие эффекты, включая терапевтическое влияние субмиллиметрового излучения. Были обнаружены эффекты памяти, когда изменения состояний воды или влагосодержащей ткани сохранялись в течение 10 мин после облучения. В 1968 г. Фролих предсказал клеточный ТГц-резонанс [25], исследования в этой области проводились и в России [26]. Поскольку в белках и олигонуклеотидах были обнаружены резонансные моды, то воздействовать на клеточные и субклеточные процессы ТГц-излучением можно.

При ТГц-облучении вещества на резонансных частотах возможны изменения его молекулярной или кристаллической структуры, а значит, и свойств. Например, функции биомолекулярных белков изменяются в зависимости от их формы. Такие белки включают прионы – инфекционные агенты, которые обуславливают так называемое «коровье бешенство», т. е. нейродегенеративную болезнь скота. Нормальные молекулы прионов состоят из четырех спиральных структур (*α-helices*).

В аномальных прионах две α-спирали размотаны в β-листы. В настоящее время разрабатывается инновационная методика, позволяющая трансформировать аномальные прионы в нормальные молекулы при ТГц-облучении [27].

Бурное развитие нанотехнологий стимулирует расширение областей применения ТГц-излучения и создание как новых источников, приемников и волноводов, так и наноконтрастных агентов для ТГц-видения (рис. 1.5) [28].

Такие агенты используются для контрастирования изображения здоровой и патологической областей ткани или молекул. Сюда относятся наномасштабные частицы (сферические частицы, углеродные нанотрубки, фуллерены, квантовые точки, кантилеверы, наностержни,

нанооболочки (*nanoshells*), наноклетки (*nanocages*), нанопроволоки, различные металлические и оксидные нанобъекты). Наночастицы, которые характеризуются способностью создавать поверхностные плазмоны (плазмонные наночастицы), особенно интересны, поскольку могут использоваться для терапии и видения [28]. Золото – наиболее предпочтительный металл в наночастицах для биоприменений из-за его биосовместимости, сильного рассеяния вблизи резонансных частот локальных поверхностных плазмонов (*LSP*), способности акцептовать биоконъюнктивные процессы [29]. Наноконтрастные агенты позволяют реализовать эффект гипертермии [30], который создается поверхностно-плазмонными поляритонами (*SPP*) при облучении наночастиц ближневолновым ИК-лазером. Как следствие, температура воды в раковых клетках (которые зондируются наночастицами) растет, и поскольку ТГц-сигнал чувствителен к изменению температуры воды, раковые клетки можно зондировать и визуализировать (рис. 1.6) [30].

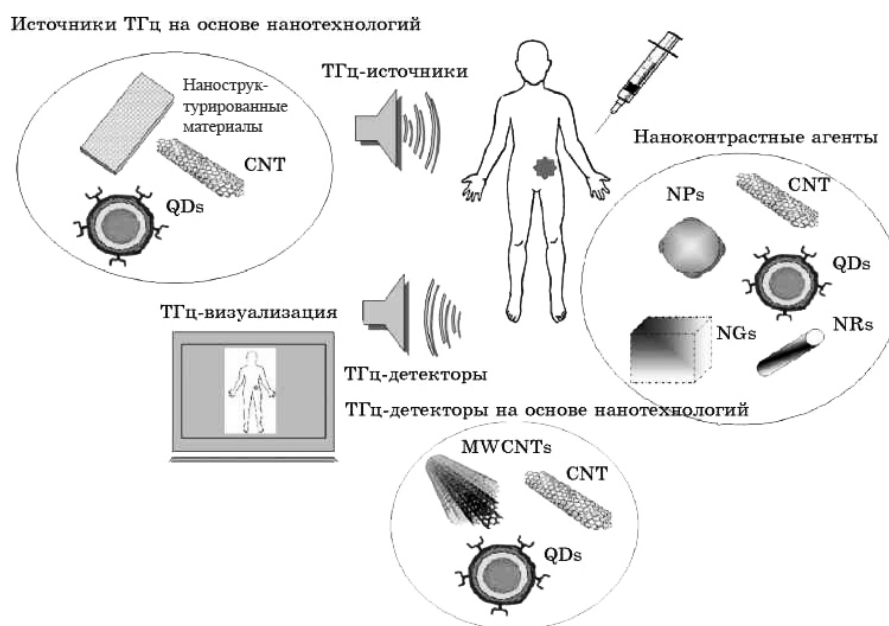


Рис. 1.5. Наноконтрастные агенты для ТГц-видения [28]

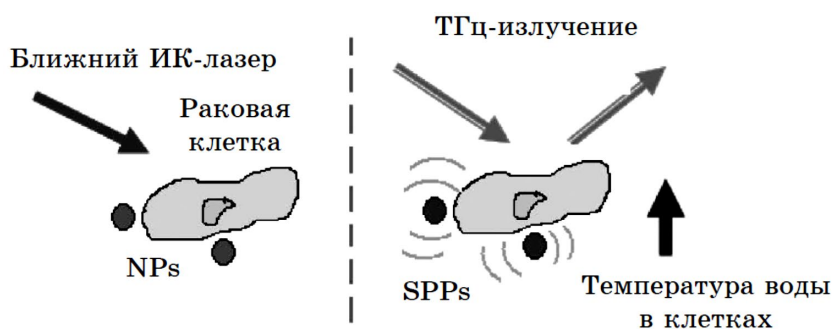


Рис. 1.6. Эффект гипертермии [30]

Первоначально исследовались нанокompозиты из гидроксилапатита золота и золотые наностержни (*GNRs*). Было показано, что контрастные агенты способны усиливать чувствительность к ТГц-сигналам и могут быть ограничены раковыми клетками, а значит, и нацелены на раковые опухоли [31]. Были также исследованы наночастицы оксида гадолиния ( $Gd_2O$ ) в качестве контрастных агентов для ТГц-видения [32]. Результаты показали, что эти частицы позволяют реализовать медицинское ТГц-видение из-за сильного взаимодействия с ТГц-волнами (поглощение на 3 порядка выше, чем в воде). Кроме того, поскольку эти частицы уже использовались для магниторезонансного видения (*MRI*) как мультифункциональные контрастные агенты, их применение для ТГц-видения позволит реализовать комбинацию двух методов. Одновременное применение наночастиц как гипертермальных терапевтических агентов и для ТГц-видения позволит реализовать на ранних стадиях рака как диагностику, так и терапию. Более того, методика ТГц-видения служит для мониторинга транспортировки лекарств, а применение ИК-лазера вместе с ТГц-методикой открывает горизонты ТГц-эндоскопии [33].

Весьма актуальны импульсная ТГц-спектроскопия и ТГц-видение для диагностики глиомы головного мозга [34]. На рис. 1.7 показана схема ТГц-спектроскопии во временной области (*time-domain spectroscopy*). В частности, были исследованы нормальные и пораженные клетки головного мозга, помещенные в парафиновые капсулы, в диапазоне частот 0,2–2 ТГц.

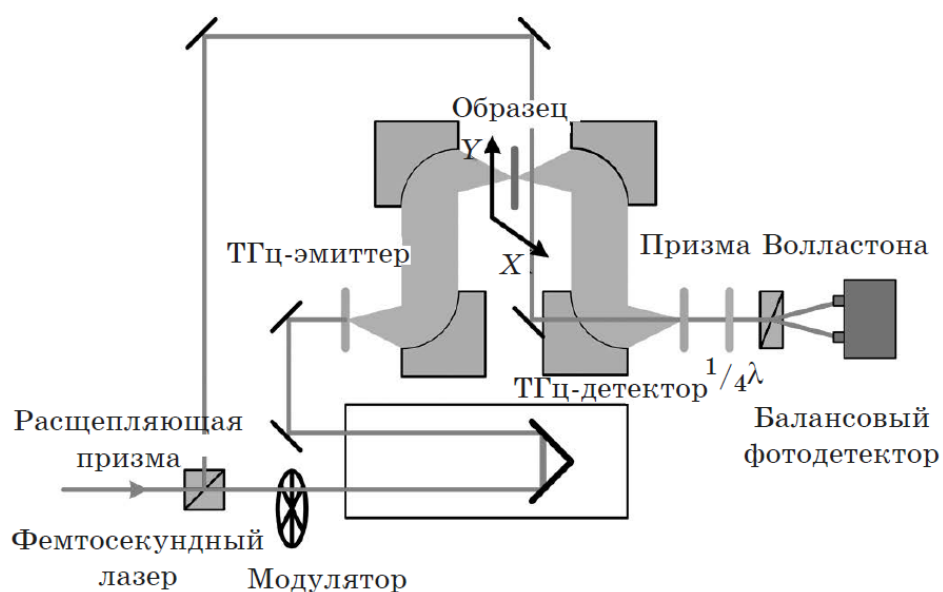


Рис. 1.7. Схема установки для ТГц-спектроскопии во временной области [34]



Импульсная ТГц-спектроскопия используется для исследований и неразрушающего контроля мультикомпонентных медпрепаратов в форме таблеток [35], по схеме, показанной на рис. 1.8. В частности, были получены ТГц-изображения распределения полиморфных форм фамотидиновых связей с Б-маннитолом (фармацевтика) и определены вибрационные моды пиков в спектрах фамотидиновых полиморфных форм.

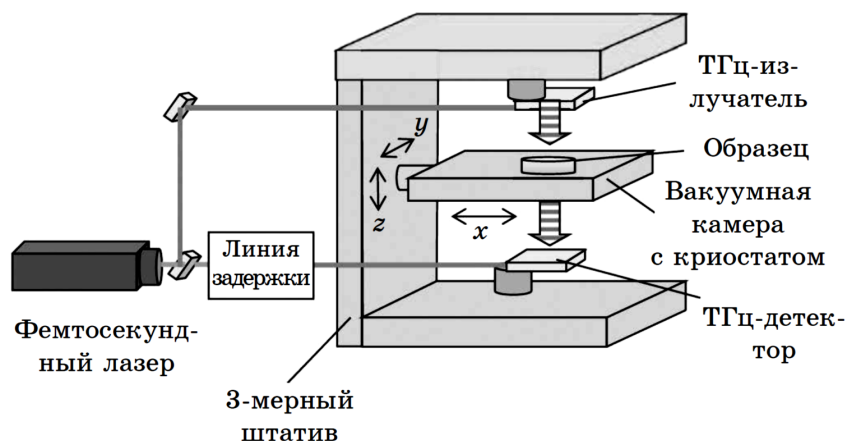


Рис. 1.8. Схема установки для импульсной спектроскопии [35]

### 1.2.3. ТГц-системы обеспечения безопасности

ТГц-спектроскопия и ТГц-видение для контроля безопасности перспективны по следующим причинам [36]:

- 1) спектроскопические сигнатуры взрывчатых веществ (ВВ) и наркотиков лежат в ТГц-области спектра;
- 2) ТГц-излучение может обнаружить скрытое обычное оружие, поскольку на его фоне многие неметаллические, неполярные материалы прозрачны в ТГц-спектре;
- 3) взрывчатка и наркотики имеют характеристические ТГц-спектры, что позволяет их идентифицировать;
- 4) ТГц-излучение практически безопасно (по сравнению с рентгеновским) при сканировании людей или животных.

Кроме того, преимуществом ТГц-диапазона по сравнению с СВЧ-диапазоном является более высокое пространственное разрешение.

При разработке систем контроля безопасности необходимо учитывать:

- спектры пропускания и отражения объектов (взрывчатки, наркотиков);

- свойства барьерных материалов, которые могут скрывать исследуемые объекты;
- пропускание атмосферы при дистанционном зондировании;
- способ приготовления исследуемых образцов.

### ***Особенности поглощения ТГц-излучения атмосферой***

При дистанционном зондировании необходимо учитывать ТГц-поглощение в атмосфере. Такие системы могут работать на коротких расстояниях (до 100 м). Для реализации дальнодействующих систем (от сотен метров до нескольких километров) можно использовать импульсные ИК-лазеры (работающие в окнах прозрачности атмосферы), которые ионизируют воздух вблизи зондируемого объекта и индуцируют плазменное ТГц-излучение. В свою очередь, индуцированная лазером плазма приводит к флуоресценции на длинах волн 300–400 нм (линии азота). Было продемонстрировано когерентное детектирование широкополосного ТГц-излучения путем измерения флуоресценции на расстоянии свыше 10 м [37, 38].

Спектры атмосферного поглощения показаны на рис. 1.9 и 1.10, а–в [39] при различных уровнях влажности. Видно, что имеется несколько полос пропускания, а поглощение составляет около 50 дБ/км на частоте 0,8 ТГц. Очевидно, что высокая влажность (дождь) существенно увеличивает поглощение, в то время как микронные частицы (пыль, дым) не сильно рассеивают ТГц-лучи.

На рис. 1.11 [40] показано максимальное расстояние для обнаружения скрытого оружия в зависимости от частоты и погодных условий.

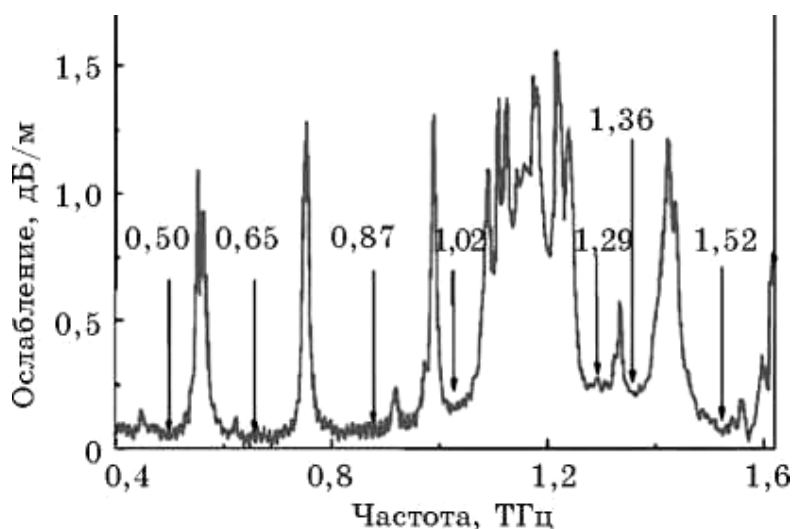


Рис. 1.9. Атмосферное ослабление (дБ/м) в диапазоне частот 0,4–1,6 ТГц [39]

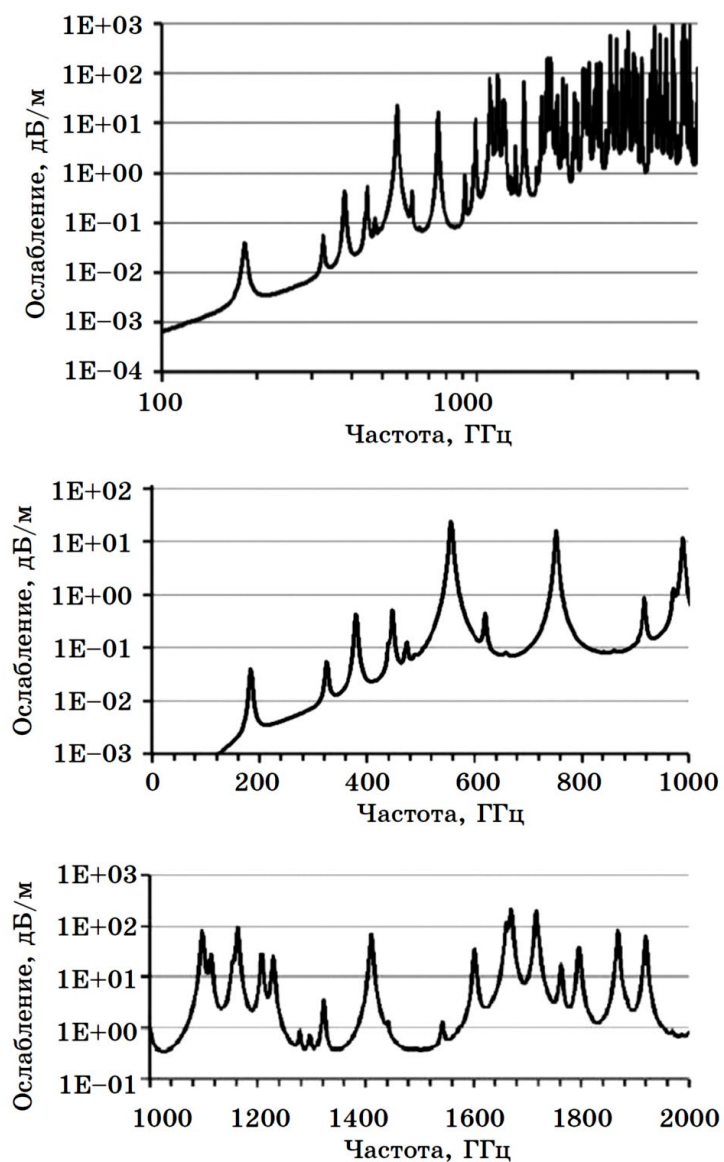


Рис. 1.10. Атмосферное поглощение при влажности 50 % [39]

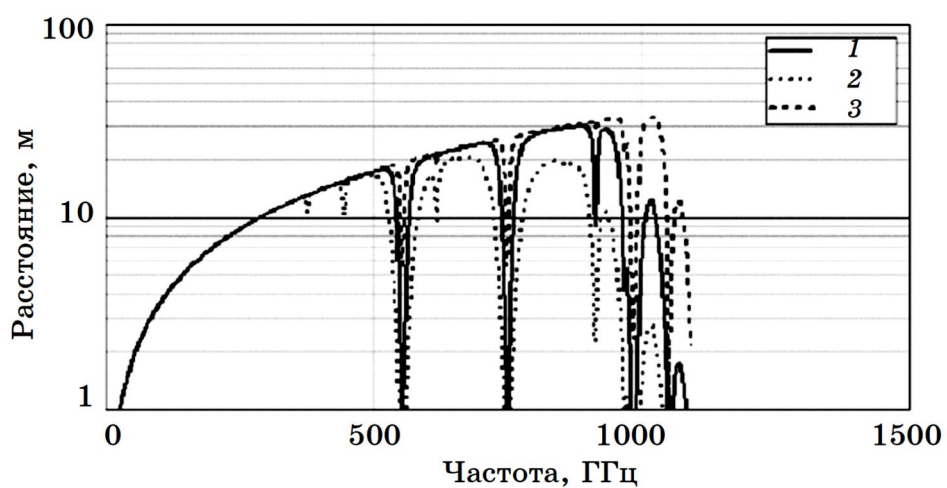


Рис. 1.11. Максимальное расстояние обнаружения скрытого оружия в зависимости от частоты и при погодных условиях: 1 – нормальных; 2 – с высокой влажностью; 3 – зимой [40]

## ***ТГц-детектирование взрывчатых веществ***

Следует отметить, что ТГц-спектры могут быть чувствительны к методам подготовки образцов, структурным изменениям материала (например при гранулировании) или к примесям (например к наполнителям, которые вводятся в процессе подготовки образцов). Известно, что, когда размер гранул сравним с длиной волны (около 300 мкм), порошок сильно рассеивает ТГц-излучение. Другим способом обеспечить рассеяние является создание базового материала с инертным матричным наполнителем<sup>1</sup>. Может использоваться матричный материал с близким показателем преломления в ТГц-области спектра для минимизации рассеяния из-за диэлектрического несогласования. Система ТГц-детектирования должна обнаруживать угрозу в реальной форме (например нитрат аммония в обычной сумке или КИХ в пластиковой матрице изготовления для С4<sup>2</sup>). Обнадеживает то, что, несмотря на множество способов подготовки образцов, спектральные особенности (отпечатки) взрывчатки воспроизводятся вне зависимости от метода подготовки.

В табл. 1.1 представлены основные линии поглощения некоторых ВВ, лекарств и наркотиков [36, 41, 42]. Резкие пики поглощения обусловлены фоновными модами, связанными с кристаллической структурой. Присутствие широких полос обусловлено рассеянием от структуры с размерами, сравнимыми с длиной волны. Это обычно происходит в зернистых или волокнистых материалах. Первые девять ВВ из табл. 1.1 имеют характерные ТГц-отпечатки в диапазоне 0,1–3 ТГц. Поскольку этим ВВ обычно свойственно низкое давление пара, то ТГц-спектроскопия является альтернативой другим методам, требующим относительно высокого давления пара. В то же время остается открытым вопрос детектирования аморфных ВВ. Одним из них является нитрат аммония (ЛИ), который не имеет резких пиков поглощения, но монотонно изменяется в диапазоне до 3 ТГц. Нитрат аммония смешивается с топливным маслом (БО) и является широко распространенным ВВ в самодельных взрывных устройствах (СВУ), нацеленных против машин. Небольшие осцилляции появляются только в диапазоне 3–7 ТГц (рис. 1.12).

---

<sup>1</sup> Обычно наполнитель – это прозрачный ТГц-материал, например, полиэтилен.

<sup>2</sup> КИХ и С4 – виды взрывчатых веществ.

Таблица 1.1

Пики поглощения некоторых взрывчатых веществ,  
лекарств и наркотиков

Тип вещества	Вещество	Центральная частота диапазона, ТГц
Взрывчатка ( <i>Explosive</i> )	<i>Semtex-H</i>	0,72; 1,29; 1,73; 1,88; 2,15; 2,45; 2,57
	<i>PE4</i>	0,72; 1,29; 1,73; 1,94; 2,21; 2,48; 2,69
	<i>RDX/C4</i>	0,72; 1,29; 1,73
	<i>PETNa</i>	1,73; 2,51
	<i>PETNb</i>	2,01
	<i>HMXa</i>	1,58; 1,91; 2,21; 2,57
	<i>HMXb</i>	1,84
	<i>TNTa</i>	1,44; 1,91
	<i>TNTb</i>	1,7
	<i>TNT</i>	5,6; 8,2; 9,1; 9,9
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	4, 7
Лекарства и наркотики ( <i>Drugs</i> )	<i>Methamphetamine</i>	1,2; 1,7; 1,8
	<i>MDMA</i>	1,4; 1,8
	<i>Lactose a-monohydrate</i>	0,54; 1,20; 1,38; 1,82; 2,54; 2,87; 3,29
	<i>Icing sugar</i>	1,44; 1,61; 1,82; 2,24; 2,57; 2,84; 3,44
	<i>Co-codamol</i>	1,85; 2,09; 2,93
	<i>Aspirin, soluble</i>	1,38; 3,26
	<i>Aspirin, caplets</i>	1,4; 2,24
	<i>Acetaminophen</i>	6,5
	<i>Terfenadine</i>	3,2
	<i>Naproxen sodium</i>	5,2; 6,5

ТГц-детектирование таких «бесследных» ВВ требует особого рассмотрения. Первый способ детектирования – разработка ТГц-системы, работающей в диапазоне 3–7 ТГц, второй – детектирование БО-компонента, третий – проведение двух измерений на разных частотах (0,2 и 2,5 ТГц). На нижней частоте *ANFO* прозрачен, на верхней – непрозрачен. Это позволяет, по крайней мере, обнаружить присутствие ВВ без точного определения концентрации.

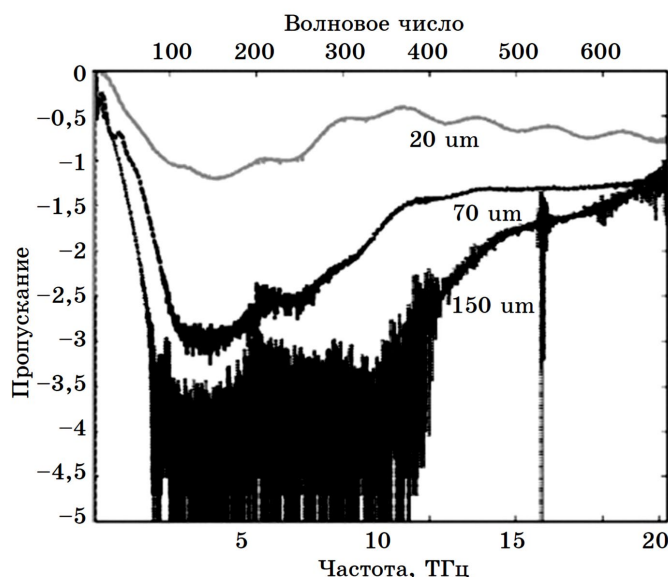


Рис. 1.12. Спектр пропускания нитрата аммония [36]

Очень важно уметь обнаруживать противопехотные мины<sup>3</sup>, поскольку они малы и содержат минимальное количество металла. Радарные системы не могут отличить маленькие мины от камней ввиду низкого пространственного разрешения. Разрешение ТГц-сканеров в 10 раз выше (около 1 мм). Однако, помимо высокого разрешения, требуется проникновение ТГц-лучей сквозь почву с разным грунтом (песок, земля) и разной влажностью. Песок имеет поглощение 8,2 дБ/(см·%) (% – влажность). Была показана возможность обнаружения неметаллических мин: удалось получить четкое ТГц-изображение неопренового кольца (диаметрами 12,7 и 25,4 см) в сухом песке на глубине 1,2 см [43]. Изображение формировалось сканированием 100х100 пикселей (размером 300 мкм).

ТГц-детектирование наркотиков. Основные пики поглощения наркотиков и лекарств находятся в области 1,3–2 ТГц [44, 45]. Применение компонентного пространственного структурного анализа [46] с ТГц-спектроскопией позволяет идентифицировать рисунки различных препаратов, даже если они предварительно смешаны или расположены пластами относительно друг друга (ошибка составляет 10 %). На рис. 1.13 показаны спектры пропускания кодеина, кокаина и сахарозы.

Обычно ВВ, оружие и наркотики прячут под одеждой или упаковкой. Одежда и упаковка – «барьерные материалы» (БМ) – имеют характерные собственные ТГц-спектры. Например, БМ может погло-

<sup>3</sup> В настоящее время по всему миру их насчитывается свыше 100 млн.

щать ТГц-излучение и, следовательно, ограничивать глубину его проникновения. Кроме того, БМ могут показывать похожие ТГц-пики («цвета») поглощения, которые маскируют спектральные отпечатки ВВ или наркотиков. Однако большинство БМ (одежда, бумага, пластик) имеют монотонные ТГц-спектры поглощения (постепенный рост с частотой), особенно на частотах ниже 3 ТГц.

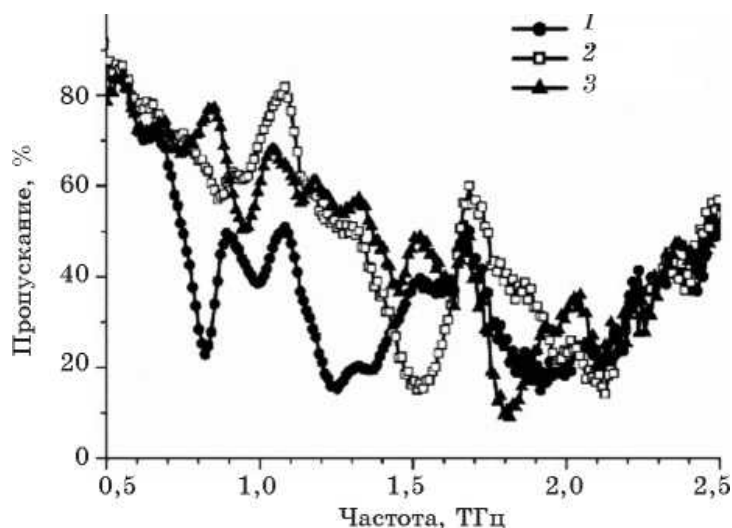


Рис. 1.13. Спектры пропускания кодеина (1), кокаина (2) и сахарозы (3) [46]

### ***ТГц-системы сканирования и идентификации опасных объектов***

Такие системы могут работать в режиме пропускания или в режиме отражения. Поскольку многие ВВ и наркотики сильно поглощают ТГц-излучение, то режим пропускания более эффективен при малых количествах материала (например, 0,1 мм пласт КИХ или 20 мг наркотиков). На коротких расстояниях (менее 3 м) атмосферное поглощение и рассеяние минимальны. Почту и багаж сканируют на малом расстоянии, а поиск ВВ, оружия, наркотиков и контрабанды, проносимых людьми, проходящими через КПП, проводится на большом расстоянии (более 3 м). Существуют три метода сканирования на близком расстоянии (рис. 1.14) [47]:

1) растровое сканирование (сфокусированный ТГц-луч сканирует поверхность тонкого образца, отраженный или проходящий луч измеряется, изображение формируется по пикселям);

2) импульсное сканирование (ТГц-сигналы с временной задержкой используются для создания изображения с высоким разрешением);

3) электрооптическое сканирование (ТГц-сигнал преобразуется в видимый и далее считывается ПЗС-камерой с высокой частотой; недостаток – низкий динамический диапазон, т. е. невозможность регистрации слабых сигналов).

Общий недостаток короткодействующих систем – низкая частота кадров (кроме электрооптической системы, которая не позволяет регистрировать слабые сигналы). Поэтому разработка высокоскоростной ТГц-системы для сканирования и идентификации опасных веществ, работающей на видеочастотах, является актуальной задачей.



Рис. 1.14. Ближняя система ТГц-сканирования [47]

Дальнодействующие (более 3 м) системы нужны для сканирования людей на открытых территориях (аэропорты, вокзалы и т. п.). Применительно к ним существуют два метода формирования изображения:

- 1) фокальные решетки (аналогичные матричным ПЗС оптического диапазона);
- 2) интерферометрические системы (используется амплитудная и фазовая информация между парами детекторов).

Последние имеют меньшее количество детекторов, но более высокие частоты кадров по сравнению с фокальными решетками. На рис. 1.15 показан пример использования дальней системы ТГц-сканирования.

Для формирования ТГц-изображения используется либо импульсный лазер, либо непрерывная генерация разностной частоты. Последняя реализуется смешиванием излучений двух ИК-лазеров. Импульсный метод обычно включает генерацию и детектирование ТГц-им-



пульсов с использованием либо фотопроводящей антенны, либо оптического выпрямления в нелинейном кристалле. Преимуществом импульсной ТГц-спектроскопии во временной области является то, что широкополосную спектральную информацию (0,1–3 ТГц) можно получить, применяя одиночный пикосекундный импульс (так же как и информацию по глубине и по разности времени прихода импульсов). Непрерывные ТГц-системы имеют более высокую мощность на выбранной частоте.



Рис. 1.15. Дальняя система ТГц-сканирования

Наличия ТГц-изображения недостаточно для идентификации спрятанных ВВ или наркотиков ввиду сложных эффектов от барьерных материалов или(и) шума, поэтому необходим анализ изображения. Существуют два вида анализа ТГц-изображения:

- 1) компонентный анализ рисунка, основанный на матричной форме закона поглощения Бира-Ламберта в режиме пропускания [48];
- 2) искусственные нейронные сети (ИНС) [49], служащие для анализа ТГц-образов, полученных в режиме либо отражения, либо пропускания, и классифицирующие пиксели изображения в соответствии с их компонентным материалом (например ВВ, барьерный материал, металл, кожа).

Фактически это компьютерная карта (база данных), которая может быть оптимизирована для обнаружения определенных рисунков. Когда неизвестный ТГц-рисунок поступает на вход, ИНС пытается классифицировать его в соответствии с известными материалами из библиотеки ТГц-спектра.

### 1.3. Источники и приемники ТГц-излучения

#### 1.3.1. Типы источников

##### *Туннельно-резонансный и униполярный фотодиоды*

Все типы туннельных диодов используют квантово-механическое туннелирование. Особенностью туннельных диодов является их компактность и способность работать на сверхвысоких скоростях из-за быстрого процесса тунелирования через тонкие слои. Создание генераторов и переключающих устройств, работающих в ТГц диапазоне является одной из ключевых задач.

Резонансный туннельный диод – полупроводниковый элемент электрической цепи с нелинейной вольт-амперной характеристикой, в котором используется туннелирование носителей заряда через окруженную двумя потенциальными барьерами потенциальную яму. Резонансный туннельный диод имеет участок вольт-амперной характеристики с отрицательной дифференциальной проводимостью [50].

В резонансном туннельном диоде используется гетероструктура, в которой потенциальная яма для носителей заряда, например для электронов, отделена от контактных легированных областей потенциальными барьерами. Например, область потенциальной ямы может состоять из GaAs, области потенциальных барьеров – из  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , внешние области – из легированного донорами GaAs (рис. 1.16).

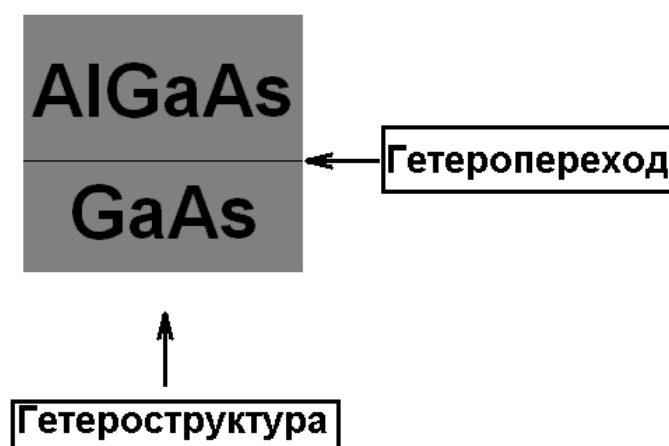


Рис. 1.16. Резонансный туннельный диод на основе GaAs – AlGaAs [51]

##### *Лампы бегущей и обратной волны*

Лампа бегущей волны (ЛБВ) генерирует и/или усиливает сверхвысокие электромагнитные колебания путем взаимодействия потока

электронов и электромагнитных вол, движущихся в одном направлении [52]. Рудольф Компфнер (*Rudolf Kompfner*) создал ЛБВ в 1943–1944 годах.

Лампы бегущей волны подразделяются на два класса: ЛБВ типа О (рис. 1.17) и ЛБВ типа М (рис. 1.18). В лампе бегущей волны типа О вследствие торможения электронов в сверхвысокочастотном поле преобразуется кинетическая энергия электронов. Магнитное поле при этом направлено вдоль распространяющегося пучка, и предназначено только для его фокусировки. В ЛБВ типа М происходит преобразование потенциальной энергии электронов, при многократном торможении и ускорении от катода к аноду, при этом средняя кинетическая энергия является константой. В ЛБВ типа М магнитное поле перпендикулярно направлению распространяющегося пучка [53].

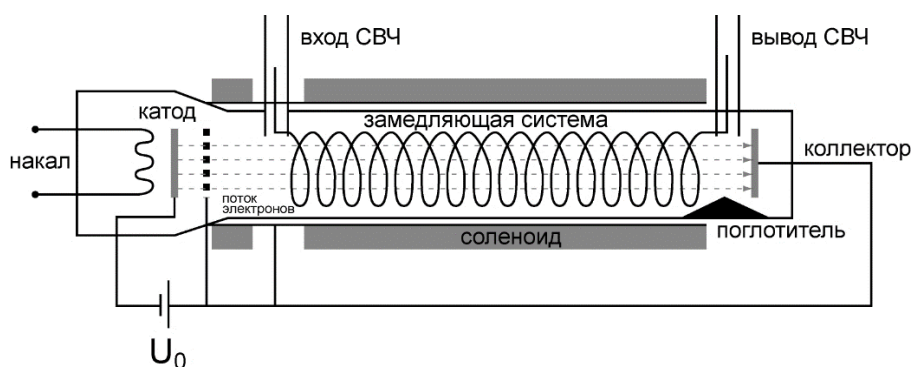


Рис. 1.17. Устройство ЛБВ типа О [52]

Принцип действия ЛБВ типа О основан на механизме длительного взаимодействия электронного потока с полем бегущей электромагнитной волны. На рисунке схематично представлено устройство ЛБВ. Электронная пушка формирует электронный пучок с определенным сечением и интенсивностью. Скорость электронов определяется ускоряющим напряжением. Постоянный диаметр пучка вдоль замедляющей системы обеспечивается фокусированием продольным магнитным полем. При этом фокусирующий соленоид в типе О располагается снаружи, а катод, спиральная замедляющая система и коллектор находятся либо в металлическом, либо в металлоглазном баллоне. Спиральная замедляющая система должна обладать хорошей теплопроводностью. Это важно для ламп средней и большой выходной мощности, поскольку оседание электронов вызывает нагрев спирали и может привести к ее прогоранию. Сама спираль крепится на диэлектрические стержни малыми потерями на сверхвысоких частотах. На входе и вы-

ходе замедляющей системы присутствует синхронизирующие устройства – либо волноводные, либо коаксиальные. Таким образом сигнал поступает на вход замедляющей системы, усиливается и с выхода поступает на нагрузку.

Согласование усиления лампы по всей полосе получить довольно сложно, при этом из-за отражения электромагнитной волны на концах замедляющей системы есть возможность появления внутренней обратной связи, и ламп бегущей волны не будет выполнять функции усилителя. В связи с этим вводится поглотитель в виде стержня из поглощающей керамики или плёнок для устранения самовозбуждения.

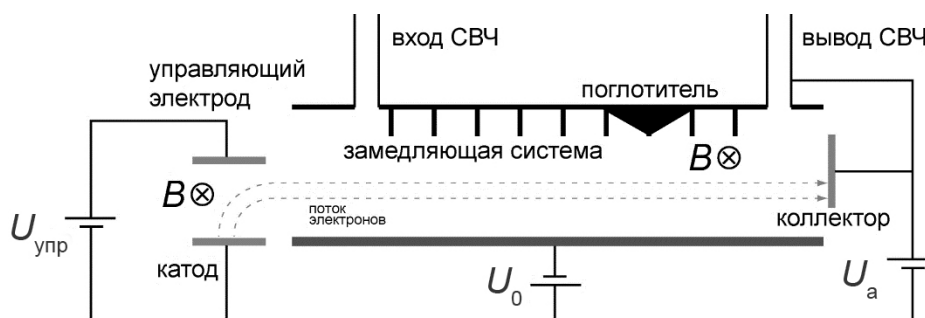


Рис. 1.18. Схема лампы бегущей волны типа М с инжектированным потоком [53]

В ЛБВ типа М, присутствуют две отличительные особенности:

- равенство средней скорости электронов и фазовой скорости волны ( $V_e = V_\phi$ ) приводит к качественному взаимодействию электронов с бегущей волной и обеспечивает эффективную передачу энергии от электронов к полю;
- кинетическая энергия электронов остается постоянной, а потенциальная энергия передается полю (в ЛБВО типа О электроны отдают полю только избыточную кинетическую энергию, которая равна разности скоростей электронов и волны).

Лампа состоит из двух ключевых частей: инжектирующего устройства и пространства взаимодействия. Инжектирующее устройство, состоящее из подогреваемого катода и управляющего электрода, обеспечивает создание ленточного электронного потока и ввод его в пространство взаимодействия. Пространство взаимодействия, состоящее из волноводного входа, поглотителя, замедляющей системы, анода, волноводного выхода, коллектора и холодного катода, обеспечивает взаимодействие электронов с СВЧ-полем. Электроны прямолинейно движутся к коллектору в отсутствие СВЧ-поля при условии, что

$V_0 = E_0/B$ , где  $V_0$  – начальная скорость потока на входе в пространство взаимодействия,  $E_0/B$  – скорость поступательного движения в скрещённых электрическом ( $E_0$ ) и магнитном полях ( $B$ ).

ЛБВ типа М и О являются широкополосными усилителями. В них возможно самовозбуждение из-за отражения излучения от выхода замедляющей системы усиливаемого сигнала. Для предотвращения самовозбуждения применяется поглотитель.

Лампа обратной волны (ЛОВ) – электровакуумный прибор, в котором для генерирования электромагнитных колебаний СВЧ используется взаимодействие электронного потока с электромагнитной волной, бегущей по замедляющей системе в направлении, обратном направлению движения электронов (в отличие от лампы бегущей волны (ЛБВ)) [54].

Первые сведения о разработках ЛОВ появились в 1948 году в СССР, разработка велась М. Ф. Стельмахом и его сотрудниками. Позже в 1952 г. в США.

Лампы обратной волны подразделяются на два класса: ЛОВ типа О (рис. 1.19) и ЛОВ типа М (рис. 1.20). В ЛОВ О приборах происходит преобразование кинетической энергии электронов в энергию высокочастотного поля. Для сравнения, в ЛОВ М в энергию высокочастотного поля переходит потенциальная энергия электронов, которые смещаются из-за многократного торможения и разгона в пространстве между катодом и анодом. Средняя кинетическая энергия при этом остаётся постоянной. В зарубежной литературе ЛОВ типа М иногда называют карцинотроном или карсинотроном [55].

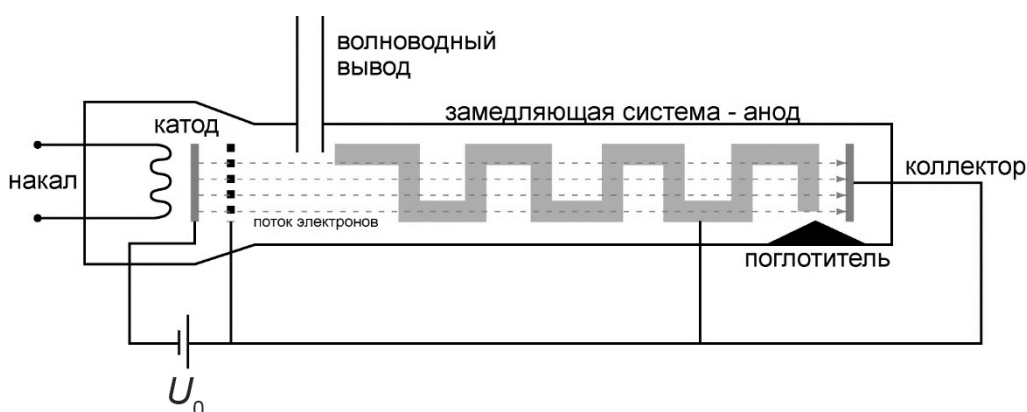


Рис. 1.19. Устройство ЛОВ типа О [54]

В лампах обратной волны типа О, аналогично ЛБВ типа О, электроны передают свою избыточную кинетическую энергию полю. Эта

энергия соответствует разности скорости электронов и скорости-волны. КПД ограничен допустимой разностью скоростей электронов и волны. В ЛОВ типа М кинетическая энергия электронов является постоянной, а потенциальная энергия преобразуется в энергию СВЧ-поля [56].

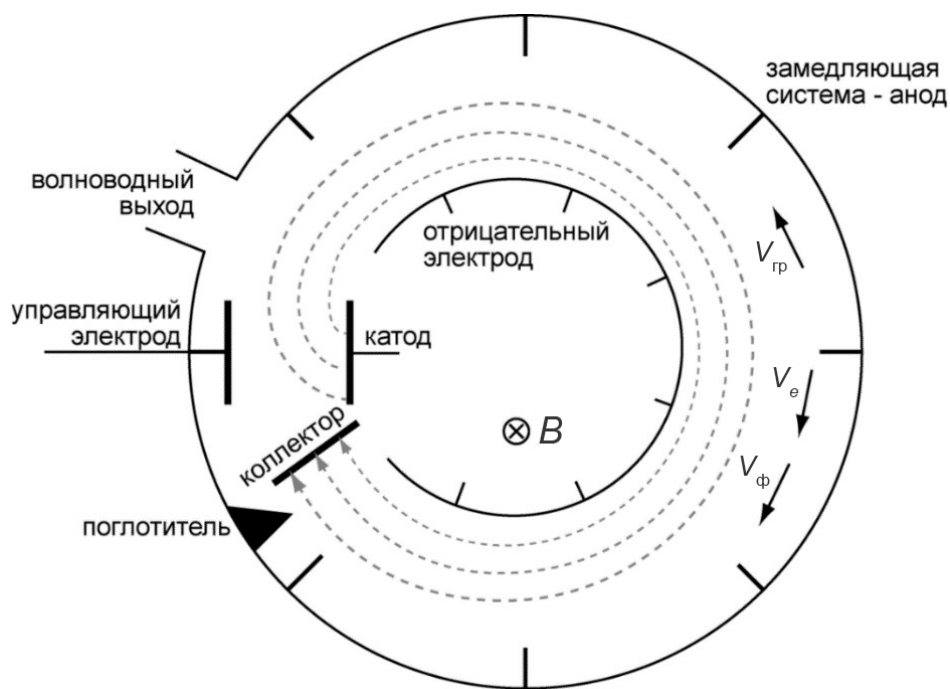


Рис. 1.20. Устройство лампы обратной волны типа М [54]

Электронная пушка в лампе обратной волны типа О создаёт пучок электронов, который движется к коллектору. Фокусирующей системы сохраняет постоянным сечение пучка. Если со стороны коллектора в замедляющую систему лампы обратной волны ввести СВЧ-сигнал, то вдоль замедляющей системы будет двигаться волна с групповой скоростью  $v_{гр}$ . Если бы замедляющая система была однородной и поле её бы не содержало пространственных неоднородностей, то фазовая скорость волны была бы направлена так же, как и групповая, т. е. навстречу движению электронов. Обмен энергией между СВЧ-волной и пучком электронов должен был бы отсутствовать.

При изменении частоты лампы обратной волны СВЧ-волна может отражаться от нагрузки и поступать обратно в замедляющую систему. После отражения волна начинает взаимодействовать с потоком электронов, что приводит к изменению выходной мощности. В связи с этим на конце замедляющей системы располагают поглотитель (само-согласованная нагрузка) обращенную к коллектору.

В ЛОВ типа М при точном равенстве средней скорости электронов и фазовой скорости волны ( $V_e = V_\phi$ ) происходит наилучшее взаимодействие потока электронов с СВЧ-полем (в ЛОВ типа О необходимо, чтобы электроны двигались быстрее волны).

Поток электронов создается инжектирующим устройством и движется к коллектору. В замедлителе электронный поток создает ЭМ-поле и наведенный ток. Если ток луча (потока электронов) достаточно велик (больше пускового), на одной из пространственных гармоник, для которой выполнено условие фазового синхронизма ( $V_e = V_\phi$ ), начинается взаимодействие электронного потока с полем волны, при котором в тормозящих полупериодах электрического поля гармоники будет происходить увеличение её энергии за счет уменьшения потенциальной энергии электронов. Когда направления фазовой и групповой скоростей противоположны, электронный поток в ЛОВ типа М взаимодействует с обратными гармониками ЭМ-поля. В связи с этим электроны движутся к коллектору, а энергия волны им навстречу – к волноводному выходу прибора. Возникает положительная обратная связь между волной и электронным потоком.

Поглотитель применяют из-за трудностей широкополосного согласования волноводного выхода ЛОВ типа М с замедляющей системой, с целью избежать отражения от нагрузки.

### ***Нелинейно-оптические преобразователи на импульсных фемтосекундных лазерах***

Лазеры сверхкоротких и предельно коротких импульсов (УКИ и ПКИ, соответственно), называемые также фемтосекундными, являются квантовыми генераторами, которые способны генерировать импульсы, содержащие небольшое число колебаний оптического поля. Лазерные импульсы короче 100 пикосекунд называю ультракороткими и в настоящий момент их длительности импульса достигли порядка 5 фемтосекунд [57].

Принцип действия лазеров ультракоротких импульсов основан на синхронизации в лазерном резонаторе мод. Существует два возможных сценария генерации УКИ.

В первом сценарии генерация идет сразу во всех модах со случайной интенсивностью и фазой, после чего идет отсев, и все моды стано-

вятся жёстко связаны. Моды с определёнными частотами и интенсивностями остаются в резонаторе. В результате чего только импульс с очень короткой длительностью остаётся в резонаторе. Во втором – генерация начинается на одной моде, затем происходит межмодовое взаимодействия, в следствие чего генерация возбуждается на прочих модах, приводя к картине, аналогичной первому случаю. Формирование импульса обычно происходит за 10 проходов резонатора, после чего за 10–20 проходов – процесс укорочения и усиления импульсов. Нелинейные процессы имеют огромное значение в процессе укорочения и усиления импульсов. Так как инверсия населённости не успевает восстановиться за время прохождения импульса через активную среду, происходит сокращение заднего фронта. В активных средах с минимальной толщиной и высокой мощностью накачки процессы усиления и уменьшения длительности импульса будут наиболее эффективными.

Существует активная и пассивная синхронизация мод. Так, в случае активной синхронизации мод требуется специальное устройство, которое будет непосредственно синхронизировать моды (синхронная накачка, или специальный модулятор в режиме модуляции добротности –  $Q$ -модуляции), тогда как при пассивной синхронизации это происходит автоматически из-за особенностей конструкции. Лазеры с пассивной синхронизацией обладают двумя порогами генерации. Первый – превышающий первый порог, лазер ультракоротких импульсов работает как обычный перестраиваемый лазер. При превышении мощности накачки второго порога создаются необходимые условия для формирования ультракоротких импульсов. При этом может потребоваться дополнительное воздействие для начала генерации, например, быстрое движение или толчок компенсатора дисперсии групповых скоростей, обычно это необходимо для появления шумового выброса, из которого далее будет развиваться последовательность ультракоротких импульсов.

### *Диод Ганна*

Диоды на эффекте Ганна работают посредством статической отрицательной проводимости полупроводника со сложным (многодолинным) строением зоны проводимости. Они были созданы в 1963 г. Дж. Ганном в США. В настоящее время диоды Ганна и лавинно-пролетные диоды применяются в качестве источников электромагнитных колебаний [58].



Генераторы на диодах Ганна (ГДГ) совместно с генераторами на ЛПД (ИМРАТТ-диодами) разрабатывались для замещения маломощных генераторов на отражательных клистронах и их низковольтных модификациях во второй половине прошлого века [59]. В сравнении с клистронными, преимущество генераторов на ЛПД (ГЛПД) заключается в отсутствии цепи накала и лучших энергетических характеристиках, а достоинства генераторов на диодах Ганна – еще и низкие питающие напряжения менее 10 В. Более широкое распространение получили ГДГ как устройства с лучшими шумовыми (спектральными) характеристиками, хотя реальные КПД таких генераторов составляли от нескольких долей до нескольких единиц процента (теоретически до 15 %). В терагерцовом диапазоне до 40 ГГц преимущество генераторов на диодах Ганна перед ГЛПД по параметру фазовых шумов составляет до 30 дБ/Гц при равных отстройках от несущей частоты. Достоинства автогенераторов на ЛПД заключаются в больших на порядок уровнях выходной мощности и более высоких значениях КПД (до десятков процентов).

Отличия физических эффектов, которые лежат в основе работы терагерцовых диодов, определяют конструктивное решение генераторов. Ключевые особенности данных эффектов определяются в зависимости от функциональных свойств, а именно параметров кристалла, свойств нагрузки, температуры и питающего напряжения генератора на диоде Ганна. ГДГ может работать в одном из нескольких существенно отличающихся режимов, общим параметром для которых является механизм формирования импульсов тока во внешней цепи. Импульс тока формируется при перемещении в диоде точки сосредоточения напряженности электрического поля или носителей заряда – доменов. По типу и особенности доменов теоретически различают их режимы: пролетный, с задержкой домена, с гашением домена, с ограничением накопления объемного заряда, а также их гибриды.

Однако на практике строгое выделение режима работы диода в устройстве является сложной задачей. Тем не менее известно, что пролетный режим не управляется внешней цепью (КПД  $\sim 5\%$ ), а остальные режимы контролируются внешним резонансным контуром. Частота колебаний в прочих режимах может быть как больше, так и меньше пролетной. Также все режимы, исключая пролетный, содержат генерируемый сигнал, который поддается перестройке внешним контуром и может охватывать диапазон от  $0,6 f_{\text{пр}}$  до  $1,5-2 f_{\text{пр}}$ , т. е. частоты

$f$  от 1 до 5 ГГц. При этом форма импульсов тока существенно отличается от сигналов гармонического вида, что приводит к уменьшению мощности первой гармоники колебаний, таким образом КПД снижается примерно в 2,5 раза, в сравнении с режимом с задержкой домена.

Генераторные СВЧ-диоды (в том числе диоды Ганна, ЛПД) в эквивалентном схематическом представлении представляют собой активные двухполюсники с присутствующим либо участком отрицательного сопротивления вольт-амперной характеристики (ВАХ), либо с падающим участком ВАХ: с  $N$ - или  $S$ -образными участками, определяющими дифференциальное отрицательное активное сопротивление. Расчетные соотношения колебаний высокой частоты в электродинамических структурах с СВЧ-диодами в большинстве случаев базируются на квазисосредоточенных эквивалентных схемах описания процессов в диоде.

Эквивалентные схемы таких генераторов содержат не только активные, но и реактивные элементы, связанные с временным запаздыванием процесса распространения импульсов в полупроводниковом теле диода, а также конструктивными особенностями крепления полупроводника, СВЧ-цепей съема сигнала, цепей питания и прочим. С начала 60-х годов XX века было предложено множество вариантов подобных расчетных схем, не имеющих существенного отличия. Пример такого представления (рис. 1.21) описан в [60]. Колебательная система и активная нагрузка в эквивалентной электрической схеме представляют присоединенные к зажимам диода эквивалентные сопротивления цепи, как показано на рис. 1.21.

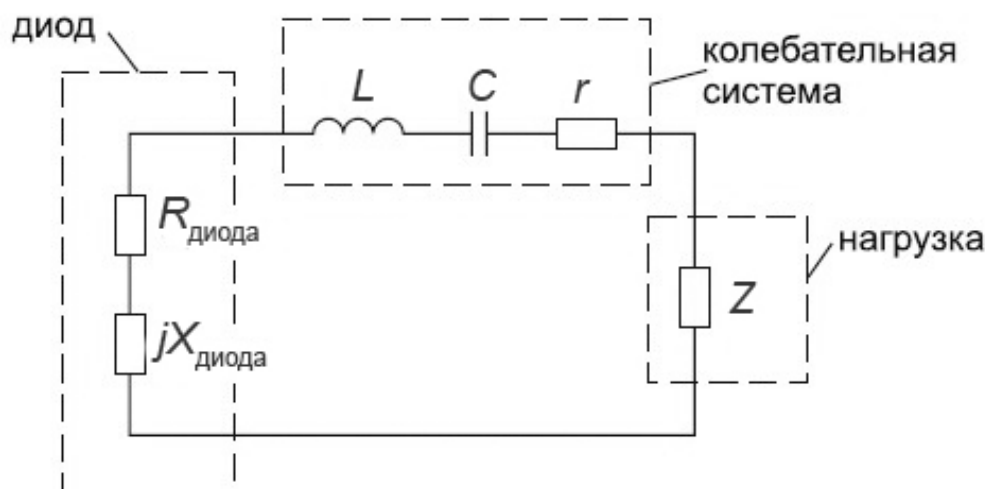


Рис. 1.21. Эквивалентная схема генератора на СВЧ-диоде [58]

### 1.3.2. Типы приемников

#### *Детекторы на квантовых ямах, точках и сверхрешетках*

Возможность детектирования инфракрасного излучения приемниками с квантовыми ямами исследовалась ранее во многих работах [62, 63]. Для перехода от инфракрасной части спектра к ТГц-диапазону в работе [64] было предложено использовать межподзонные переходы в периодических структурах на квантовых ямах – сверхрешетках. Посредством модуляции осцилляций Блоха электронов в мини-зонах эти структуры могут быть использованы как широкополосные ТГц-детекторы [65, 66]. Также для перехода в терагерцовый диапазон возможно применение методов на основе циклотронного резонанса и квантового эффекта Холла, которые позволяют создать ТГц-детекторы с чувствительностью  $1,1 \cdot 10^7$  В/Вт и обнаружительной способностью  $4,0 \cdot 10^{13}$  см $\cdot$ Гц $^{1/2} \cdot$ Вт $^{-1}$  при 4,2 К [67]. Аналогичный механизм детектирования может быть получен в структурах, имеющих квантовые точки на основе молекулярной пучковой эпитаксии или металлоорганической газофазной эпитаксии. На данный момент ведутся исследования по применению квантовых точек в структурах InAs, InGaAs на GaAs для детектирования излучения среднего и дальнего ИК-диапазона, частично перекрывающего и ТГц-частотную область [68, 69]. Пример устройства, которое позволило зарегистрировать отклик на длине волны 17,0 мкм (при 90 К) [70], представлен на рис. 1.22.

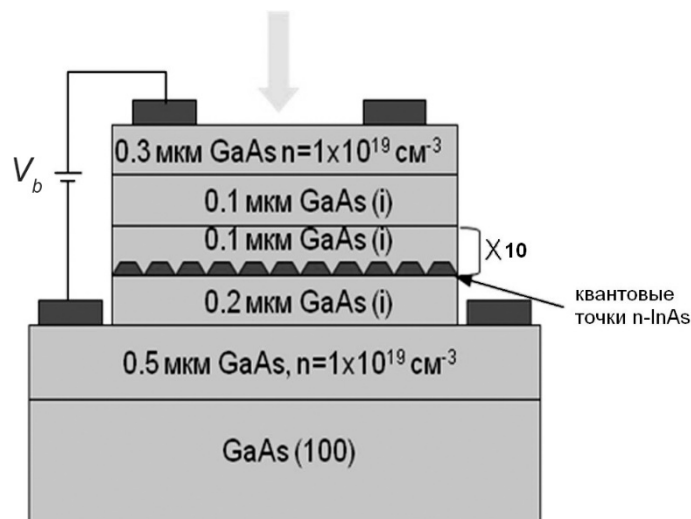


Рис. 1.22. Детектор на квантовых точках InAs [70]

Чувствительность подобных детекторов с одним слоем квантовых точек может быть повышена за счет использования структуры на

сверхрешетках с квантовыми точками [71]. По сравнению с квантовыми ямами, которые в соответствии с правилами отбора невосприимчивы к падающим по нормали фотонам [62, 72], квантовые точки могут регистрировать излучение, которое вызывает межподзонные переходы. Дискретность плотности состояний и уменьшенное фононное рассеяние квантовых точек дают возможность установить перестраиваемую и узкополосную регистрацию излучения с высокой эффективностью и низким темновым током.

Фотоотклик детектора определяется отношением времени жизни носителей к времени переноса [73, 74]. В конкретной структуре и материале детектора чувствительность может возрасти за счет увеличения времени жизни носителей. Так в сверхчувствительном фотодетекторе на квантовых точках InAs среднего ИК-диапазона время жизни носителей было увеличено путем использования латеральной структуры (рис. 1.23) [75].



Рис. 1.23. Схематическое изображение фотодетектора на квантовых точках InAs [75]

### ***Приемники на основе резонансного туннелирования с участием фотонов***

Резонансное туннелирование сопровождается поглощением или испусканием фотонов. Данный эффект используется для регистрации фотонов низких энергий [76] и наблюдается в различных структурах: джозефсоновских контактах, резонансных туннельных диодах, полупроводниковых сверхрешетках, квантовых точках и прочих [63, 77]. Стандартным подходом в теоретических исследованиях явления туннелирования является добавление гармонического члена  $V \cos \omega t$  в гамильтониан системы. Это приводит к появлению боковых полос  $n\omega\hbar$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), не вызывающих изменения пространственного распределения волновых функций [78]. При использовании механизма

туннелирования с участием фотонов в резонансном туннельном диоде с интегрированной ТГц-антенной при комнатной температуре были зарегистрированы ТГц-фотоны [79]. Следует также отметить, что энергия квантов при комнатной температуре ТГц-излучения меньше, чем  $kT$ . Это подтверждается селективностью процесса резонансного туннелирования.

Эффект резонансного туннелирования в джозефсоновских контактах сверхпроводник – изолятор – сверхпроводник (*SIS*) позволил создать целый класс приборов для регистрации излучения в диапазоне 0,1–1,4 ТГц. Были разработаны приемники на основе сверхпроводящих смесителей [80–82], чувствительность которых близка к квантовому пределу [83, 84]. Полоса их приема составляет порядка 10 %. При более высоких частотах чувствительность *SIS*-приемников становится на порядок меньше. В качестве примера таких систем могут быть приняты *SIS*-смесители на основе туннельных переходов Nb – AlO<sub>x</sub> – Nb, которые разрабатываются в Институте радиоэлектроники РАН [85–87]. Шумовая температура разработанных на сегодняшний день образцов *SIS*-смесителей меняется в зависимости от частоты: 26 К при 500 ГГц, 70 К при 680 ГГц, 220 К при 950 ГГц и 350 К при 1,1 ТГц. Использование джозефсоновских генераторов (250–700 ГГц) в качестве гетеродина позволило создать сверхчувствительный приемник излучения, работающий в диапазоне от 550 до 650 ГГц [88]. Благодаря своим свойствам *SIS*-смесители широко используются в астрономии на наземных телескопах различных типов: *APEX*, *CSO*, *ALMA*, *PdB*, *SMA* и пр. [89, 90].

Помимо прочего ТУФ могут быть эффективно применены в одноэлектронных транзисторах (ОЭТ) на квантовых ямах, которые по существу являются самыми чувствительными фотоэлектронными приборами [91]. Впервые эффект фотонного туннелирования в квантовых ямах наблюдался при использовании одноэлектронного транзистора с расщепленным затвором на основе GaAs/AlGaAs, в котором было зарегистрировано излучение микроволнового диапазона [92]. Механизм ТУФ в квантовых точках схематично изображен на рис. 1.24 [92]. Добавление одного электрона в квантовую яму приводит к повышению энергетических уровней на величину энергии заряда  $e^2/C$ . При поглощении фотона падающего излучения с частотой  $\omega$  может произойти туннелирование электрона из левого резервуара в квантовую точку.

Если после этого наблюдается туннелирование из квантовой ямы в правый резервуар, то процесс будет вносить вклад в измеряемый ток.

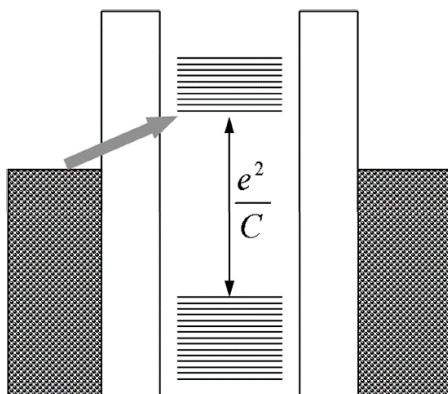


Рис. 1.24. Энергетическая диаграмма квантовой точки с «добавленным» электроном [92]

Для детектирования ТГц-излучения разработаны ОЭТ с затвором Шоттки на GaAs/AlGaAs [93]. Два затвора Шоттки нанометрового размера обернуты вокруг нанопроволоки из GaAs, образуя двойные туннельные барьеры с квантовой точкой в центре. Для сдвига диапазона работы детектора в область высоких ТГц-частот используются квантовые точки на углеродных нанотрубках (УНТ). По сравнению с традиционно используемыми квантовыми точками на основе сверхпроводников или полупроводников квантовые точки на УНТ имеют ряд преимуществ. В частности, энергия их заряда достигает 10 мэВ (~2,4 ТГц). При этом энергетический диапазон в 10 раз превышает значения, полученные на обычных квантовых точках. Это позволяет обеспечить работу при более высоких температурах. Пример ТУФ в квантовых точках на УНТ в диапазоне от 1,4 до 4,2 ТГц (при  $T = 4$  К) представлен в [94].

### ***Детекторы единичных фотонов на основе ОЭТ***

Высококчувствительные одноэлектронные транзисторы являются основой для приемников, разрешающих детектирование единичных фотонов [95]. Их принцип работы основан на приложении к квантовой точке магнитного поля, благодаря которому в ней образуется тонкая структура уровней Ландау. При поглощении одного фотона на двух соседних уровнях Ландау образуется электрон-дырочная пара, что ведет к поляризации затвора, которая смещает пик проводимости транзистора. При длительном времени жизни поляризации достигается вы-

сокая чувствительность детектора. Основным недостатком такого детектора излучения является необходимость использования сильных магнитных полей. В работе [96] было продемонстрировано детектирование единичного фотона в субтерагерцовом диапазоне (500 ГГц) без использования магнитного поля, но за счет применения фотоиндуцированного переноса между параллельными квантовыми точками. Детекторы единичных фотонов в ТГц-диапазоне обладают наилучшими характеристиками среди аналогичных приемников – экспериментальные значения  $NEP = 10^{-21}$  Вт/Гц<sup>1/2</sup>, токовая чувствительность –  $10^6$ – $10^{10}$  А/Вт [97].

### ***Детекторы на поверхностных волнах***

Существуют проблемы, связанные с ограничением времени переноса носителей и постоянной времени прибора. Один из способов преодоления ограничений указанных параметров заключается в применении бегущих волн [98].

Поверхностные волны двумерного электронного газа могут быть использованы в транзисторах с высокой подвижностью электронов, экранированных проводящей поверхностью или покрытием. В основе работы таких транзисторов лежит более высокая скорость распространения плазменных волн, чем электронов. Это приводит к тому, что связанные с временем переноса ограничения отсутствуют. Одна из проблем применения такого подхода – наличие затухания волн из-за столкновений, приводящего к понижению чувствительности ТГц-приемника по сравнению с таковой по теоретическим оценкам [99]. Чтобы повысить чувствительность, в работе [100] резонансный туннельный транзистор был объединен с устройством на плазменных волнах. Кроме того, сложности реализации детекторов на поверхностных волнах связаны с низкой эффективностью связи падающего излучения с плазмонными возбуждениями и проблемой конвертации поглощенной энергии в электрический сигнал. Чтобы усилить связь излучения с плазмонами, применяются полевые транзисторы с решетчатым затвором, обеспечивающих модуляцию плотности носителей заряда. Максимальное значение чувствительности таких детекторов достигает 1 В/Вт [101].

### ***Детекторы и смесители на горячих электронах***

Особый интерес вызывают смесители и детекторы на горячих электронах (*HEB* – *hot electron bolometr*), работающие при температурах

жидкого гелия [102–106]. В основе их работы лежит эффект разогрева электронов в тонких пленках сверхпроводников при поглощении электромагнитного излучения. Нагрев электронов обеспечивает короткое время отклика с высокой чувствительностью к излучению, приближающейся к величине квантового предела. Существующие *HEB*-системы работают широком диапазоне, предельное значение достигает 6 ТГц. В диапазоне выше 1,4 ТГц их чувствительность превышает аналогичный параметр *SIS*-приемников. В качестве примера такого детектора, рассмотрим *HEB* смесители и детекторы, разрабатываемые в МГПИ [107–109]. Детектор расположен на одной подложке с планарной частотно-независимой антенной и помещен в гелиевый криостат с оптическими окнами. Излучение на подложке фокусируется прижатой иммерсионной линзой или внешней короткофокусной линзой. Сам детектор представляет собой чувствительный элемент, включенный в логарифмическую спиральную антенну, которая прижата к плоской стороне линзы. На сегодняшний день для диапазона от 1 до 6 ТГц эти устройства уникальны, поскольку их типичная шумовая температура изменяется от 1000 К при 700 ГГц до 8800 К при 5,2 ТГц. Технические характеристики *HEB*-детекторов двух типов приведены в табл. 1.2.

*HEB*-смесители активно применяются в ТГц-системах с гетеродинным приемом, в которых роль гетеродина отведена квантово-каскадному лазеру [110, 111]. Авторами [110, 111] был разработан вариант гетеродинного ТГц-приемника на основе *NbN* *HEB*-смесителя, в котром в качестве генератора гетеродина использовалась охлаждаемая полупроводниковая сверхрешетка [112].

Таблица 1.2

Технические характеристики *HEB*-детекторов различных типов

Характеристика	Широкополосный детектор	Скоростной детектор
Спектральный интервал, мкм	1–2000	1–1000
Чувствительность, В/Вт	50	4
Эквивалентная мощность шума, Вт/Гц <sup>-1/2</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-10</sup>
Динамический диапазон	10–100	300
Импеданс, Ом	50	50
Постоянная времени, нс	1	20 · 10 <sup>-3</sup>
Рабочая температура, К	4,5	7–10
Ток смещения, мА	5	5



### **Детекторы на основе диодов Шоттки**

Широкое распространение получили детекторы на основе диодов с барьером Шоттки [113, 114]. Компания *Microtech Inc.* (США) является производителем детекторов на основе GaAs, работающих в диапазоне от 0,2 до 1,0 ТГц. Чувствительность детекторов составляет  $10^{-9}$ – $10^{-10}$ , то есть на порядок ниже, чем у сверхпроводящих приемников, однако они обладают высоким быстродействием (до 20 ГГц) и возможностью работы при комнатных температурах.

### **Электрооптическое детектирование и фотопроводящие апереключатели**

Для регистрации импульсного излучения применяются системы, как работающие на основе эффекта Поккельса, а именно электрооптические детекторы (ЭД), так и фотопроводящие переключатели (ФП) [107,111]. Принцип детектирования с помощью ФП схож с методом ЭД. В обоих типах излучение фемтосекундного лазера генерирует носители заряда в полупроводнике. После этого приходящие ТГц-импульсы приводят к ускоренному движению зарядов в направлении электродов, то есть к появлению тока величиной от нескольких сотен пА до десятков нА. Сравнение методов детектирования представлено в табл. 1.3 [108].

Таблица 1.3

Сравнение методов электрооптического детектирования (ЭД) и фотопроводящих переключателей (ФП)

Параметр	ЭД	ФП
Потребляемая мощность, мВт	25	40
Отношение сигнал-шум	104	104
Полоса регистрации, ТГц	~ 4	~ 3
Работа в режиме реального времени	Да	Да
Частотное прерывание	Да	Нет
Установка вспомогательных устройств	Да	Минимум
Уровень стабильности	++	+
Простота регулировки	++	+

### **1.4. ТГц-материалы и оптика на их основе**

Основные материалы, используемые в настоящий момент в ТГц диапазоне, это кремний с высоким сопротивлением плавающей зоны, кристаллический кварц, сапфир и различные полимеры.

### 1.4.1. Кристаллические материалы: кремний, кварц, сапфир

#### **Кремний с высоким сопротивлением плавающей зоны**

За исключением синтетического алмаза, кремний с высоким удельным сопротивлением является практически единственным изотропным кристаллическим материалом, подходящим для чрезвычайно широкого диапазона от ближнего инфракрасного (1,2 мкм) до миллиметровых (1000 мкм) волн и более. Однако по сравнению с алмазом его выращивать и обрабатывать значительно дешевле. К тому же он может иметь значительно большие размеры, что позволяет варьировать ассортимент выпускаемых деталей. Помимо прочего кремний является одним из наиболее технологичных материалов, на основе которого изготавливаются элементы быстроразвивающейся ТГц-электроники. Для ТГц-применения кремний с плавающей зоной с высоким сопротивлением (*High Resistivity Float Zone Silicon – HRFZ-Si*), обеспечивает пропускание 50–54 % на расстоянии до 1000 мкм (и для более длинных волн до 3000 мкм и даже до 8000 мкм). Спектры пропускания и отражения кремния с высоким сопротивлением плавающей зоны фирмы *TYDEX* [115] представлены на рис. 1.25.

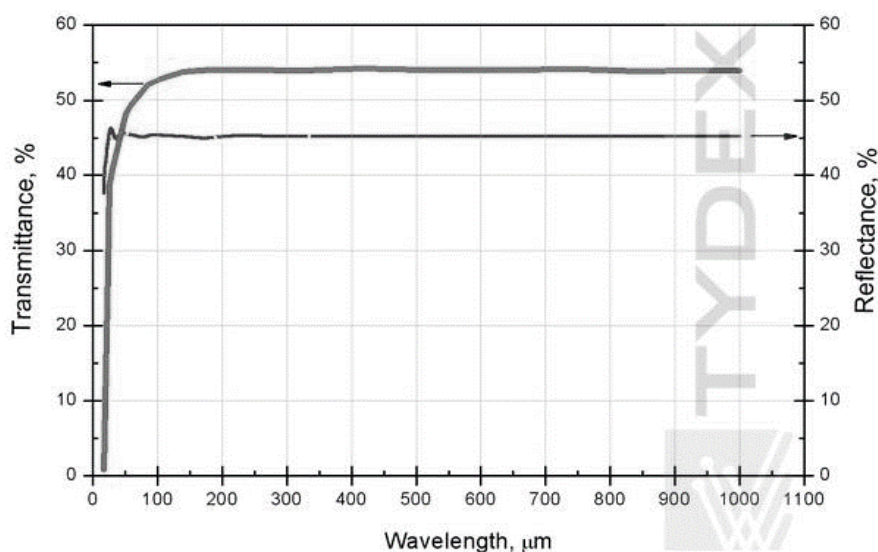


Рис. 1.25. Спектры пропускания и отражения кремния с высоким сопротивлением плавающей зоны [115]

Диэлектрическая проницаемость кремния зависит от его проводимости. На рис. 1.26 показана диэлектрическая проницаемость кремния с различной концентрацией примесей на частоте 1 ТГц. При низкой концентрации примесей диэлектрическая проницаемость является

практически реальной величиной, которая приблизительно равна высокочастотной диэлектрической проницаемости. По мере увеличения уровня концентрации примеси действительная часть диэлектрической проницаемости становится отрицательной величиной, а ее мнимая часть больше не может считаться незначительной.

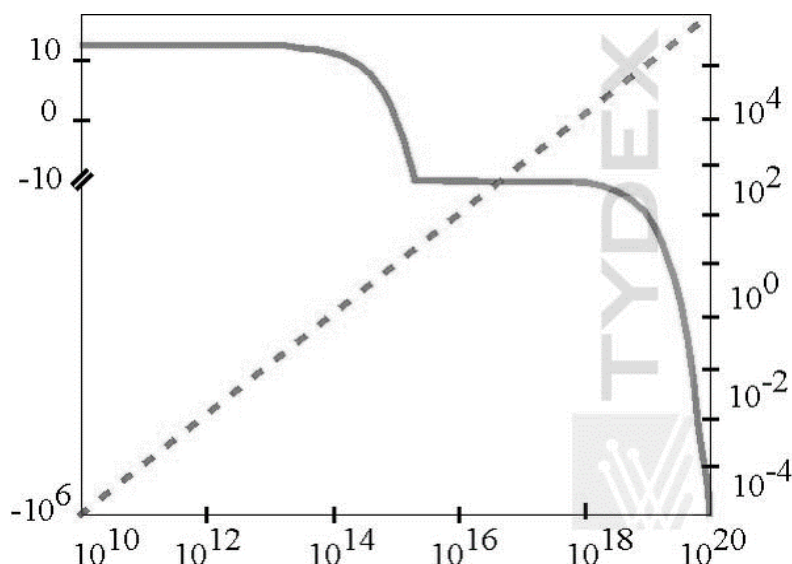


Рис. 1.26. Реальная (сплошная,  $\epsilon_1$ ) и мнимая (штриховая,  $\epsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости кремния n-типа с различной концентрацией примесей на частоте 1 ТГц. Концентрация примеси,  $\text{см}^{-3}$  [115]

### **Кристаллический кварц**

Кристаллический кварц выращивают методом гидротермального синтеза в автоклавах с использованием специально подготовленных и изначально ориентированных пластин, называемых затравками ориентации. Выращивание обычно занимает около года и управляется так точно, чтобы поддерживать стабильную температуру и давление около  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 1000 атм соответственно. Направления кристаллографических осей кристаллов после выращивания определяются исходной ориентацией затравок. Кристаллы можно выращивать на одной стороне зародышей или одновременно с обеих сторон в зависимости от требований к качеству материала и области применения.

Кристаллический кварц представляет собой анизотропный моноаксиальный кристалл и имеет тригональную кристаллическую структуру. Он имеет каркасный тип и состоит из кремнеземно-кислородных тетраэдров, расположенных по спирали (с правым и левым закручиванием) к главной оси кристалла. В зависимости от этого делается

упор на правую и левую модификации материала. Пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства синтетического кристаллического кварца обусловлены отсутствием как плоскости, так и центра симметрии.

Кристаллический кварц характеризуется низким двулучепреломлением при напряжении и однородностью самого высокого показателя преломления. Оптическое пропускание материала охватывает диапазон 0,15–4,35 мкм.

Кристаллический кварц обладает рядом особенностей, которые обуславливают его широкое применение, а именно: высокие кристаллическое совершенство и оптическая однородность, относительно высокая твердость, что обеспечивает качественную обработку материала и долговечность рабочих поверхностей в процессе эксплуатации, высокая химическая стойкость к условиям окружающей среды, нерастворимость в воде и других веществах-растворителях, низкий тепловой коэффициент линейного расширения, высокие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур и частот, а также в сильных электромагнитных полях, широкий диапазон оптической прозрачности, устойчивость к лазерному излучению, в том числе УФ. Высокие параметры оптического пропускания материала в диапазоне длин волн более 100 мкм позволяет эффективно использовать его и в ТГц-диапазоне (рис. 1.27).

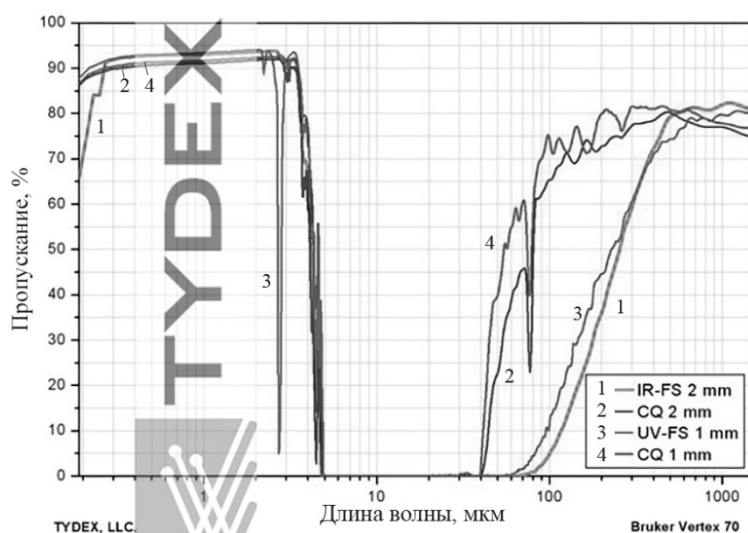


Рис. 1.27. Спектры пропускания кристаллического кварца фирмы *TYDEX* [115]

Одним из лучших материалов для длин волн более 50 мкм является кристалл кварца z-среза. Важно, чтобы окна из кристалла кварца z-среза были прозрачными в видимом диапазоне, что позволяет легко

регулировать их с помощью гелий-неонового лазера, не изменяет состояние поляризации света и может охлаждаться ниже  $\lambda$ -точки жидкого гелия.

Из-за довольно большой дисперсии (табл. 1.4) линзы из кристаллического кварца будут иметь разное фокусное расстояние в видимом и дальнем инфракрасном диапазонах. Это следует учитывать, если вы собираетесь использовать такие линзы для юстировки оптических систем.

Таблица 1.4

Параметры оптических линз из кристаллического кварца

$\lambda$ , мкм	$n_o$	$n_e$
0,589	1,544	1,553
6,0	1,32	1,33
10,0	2,663	2,571
30,0	2,5	2,959
100,0	2,132	2,176
200,0	2,117	2,159
333,3	2,113	2,156

Кристаллический кварц – это материал с двойным лучепреломлением, что следует учитывать, если важна поляризация излучения.

Тонкие элементы из плавленого кварца также пропускают длинноволновое излучение. Пропускание выше 500–700 мкм такое же, как у кристаллического материала. Для миллиметрового диапазона можно использовать тонкие детали из плавленого кварца для экономии средств.

### ***Сапфироподобный кристаллический кварц***

Сапфир – анизотропный одноосный кристалл. Это один из самых твердых и прочных материалов, химически инертный, с низким коэффициентом трения, отличными оптическими и диэлектрическими характеристиками и термической стабильностью до 1600 °С. Его стойкость к истиранию в 8 раз выше, чем у стали. Благодаря этим уникальным свойствам и широкому диапазону оптического пропускания (0,17–5,5 мкм) сапфир используется в качестве материала для изготовления оптики УФ, видимого и ближнего инфракрасного диапазонов

для работы в критических условиях, таких как высокая температура, высокое давление, химически агрессивная или абразивная среда.

Сапфировподобный кристаллический кварц прозрачен как в терагерцовом, так и в видимом диапазоне (рис. 1.28). Пропускание не зависит от ориентации кристалла. Для оптических изделий с толщиной от 1 до 5 мм пропускание при длине волны ниже 600 мкм сильно зависит от толщины образца, как можно видеть из рисунка. Пропускание тонких образцов приближается к предельному значению на более коротких длинах волн.

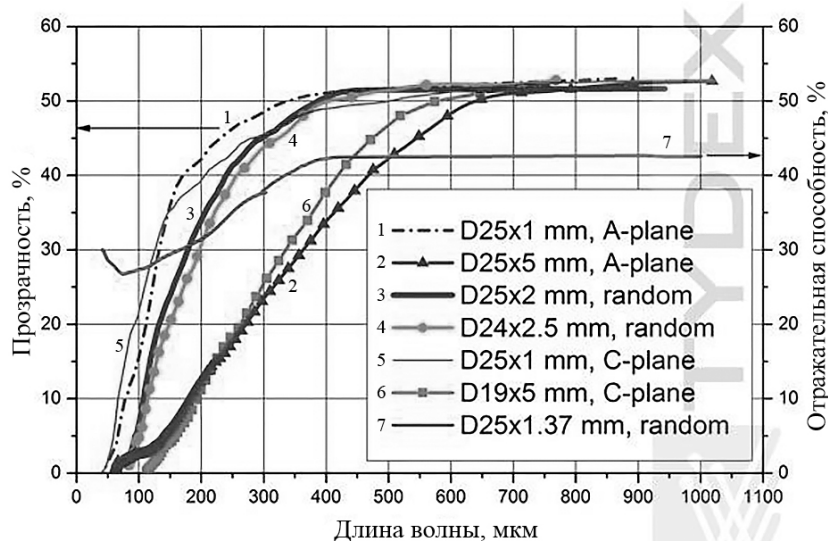


Рис. 1.28. Спектры пропускания сапфира фирмы TYDEX [115]

Сапфир — это материал с небольшим двупреломлением, и в основном применении существуют требования к его ориентации. В большинстве случаев тип ориентации не так важен и выбирается исходя из существующей технологии полировки. Для лазерных приложений, датчиков, осветителей, а также других смотровых окон, когда эффект двойного лучепреломления должен быть минимизирован, используется сапфир по оси  $C$  ( $\langle 0001 \rangle$ ).

#### 1.4.2. Полимерные материалы

Среди прикладных проблем терагерцовой оптики, одной из наиболее острых является задача по созданию системы передачи ТГц-излучения в заданную точку пространства с наименьшими потерями [116-122]. Для решения данной проблемы авторами работы [116] была предложена конструкция гибкого терагерцового медицинского эндоскопа,

пример которого показан на рис. 1.29. Гибкий микроструктурированный волоконный световод с поляризационной развязкой используется для доставки ТГц-сигнала от источника к исследуемому участку организма и последующей транспортировки отраженного сигнала к детектору.

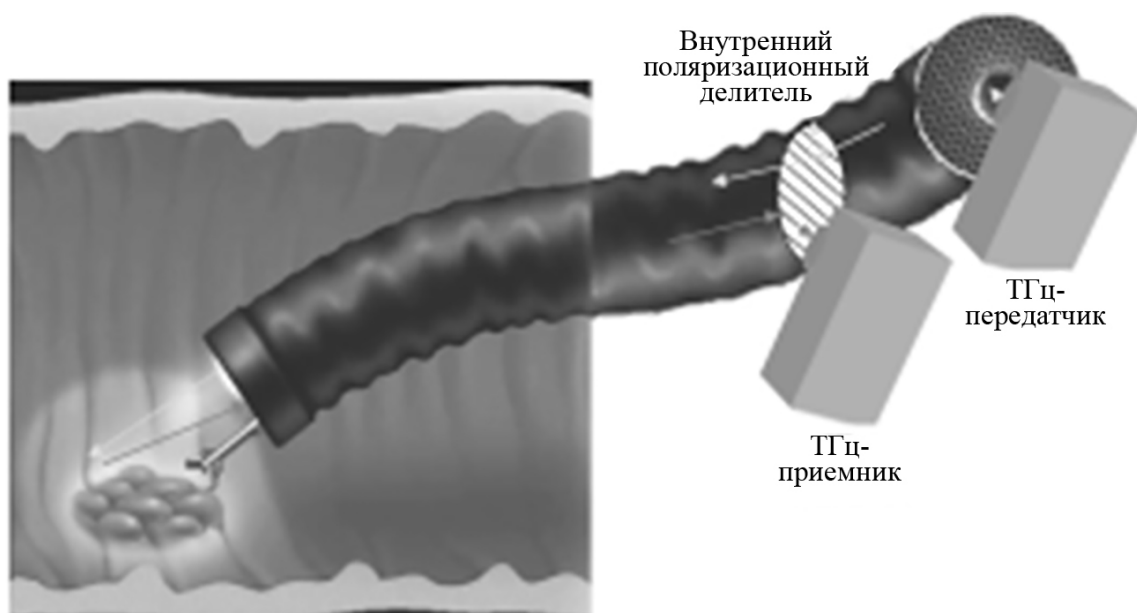


Рис. 1.29. Гибкий ТГц медицинский эндоскоп с использованием поляризационной развязки для разделения каналов ТГц-передачи и приема [116]

Для передачи ТГц-излучения могут быть использованы также предложенные авторами работы [117] концентрические металлодиэлектрические волноводные структуры, которые имеют низкие потери в субмиллиметровом диапазоне частот. Высокие перспективы применения имеют также полимерные волоконные световоды, так как предполагается, что они способны передавать широкополосные ТГц-импульсы на расстояние, достигающее нескольких метров. Основная сложность в разработке полимерных гибких волноводов для ТГц диапазона состоит в высоком коэффициенте поглощения. На данный момент все существующие полимерные материалы имеют высокий коэффициент поглощения в ТГц области спектра – собственное поглощение наиболее прозрачных полимеров на частоте 1 ТГц составляет  $\alpha \approx 0,07\text{--}2 \text{ см}^{-1}$  [118]. Среди существующих полимеров наиболее для передачи излучения ТГц диапазона частот с точки зрения их оптической прозрачности являются: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП),

сополимеры этилена и норборнена ( $T_{\text{опас}}$ ) и полиметилпентен (ПМП). Химические формулы этих полимеров приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Химические формулы полиэтилена, полипропилена, сополимера этилена и норборнена, полиметилпентена. Температуры, используемые для экструзии преформы и для вытягивания волокон

Название и обозначение (рус., англ.)	Состав	Температура экструзии из гранулята, °С	Температура, применявшаяся для вытягивания волокон, °С
Полиэтилен (ПЭ, <i>PE</i> )	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	200–240	160–200
Полипропилен (ПП, <i>PP</i> )	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	260–280	200–240
Сополимеры этилена и норборнена ( $T_{\text{опас}}$ , <i>COC-</i> )	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_x \left[ \text{CH} - \underset{\text{норборнен}}{\text{CH}} \right]_y$	240–260 ( <i>COC-5</i> ) 180–200 ( <i>COC-8</i> )	240–280 ( <i>COC-5</i> ) 220–240 ( <i>COC-8</i> )
Полиметилпентен (ПМП, <i>TPX</i> )	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}}{\text{CH}}} \right]_n$	260–300	200–240

Оптические свойства полимерных материалов исследовались в диапазоне от 0,1 до 2,5 ТГц с помощью ТГц-спектрометра, примененного в работе [119]. Образцы, имеющие форму цилиндров с диаметром 15 мм и длиной 30 мм, были изготовлены из полимерного гранулята с помощью созданного лабораторного экструдера. Каждый термопласт требует свою температуру обработки, эти данные приведены в табл. 1.5. Из всех исследованных полимеров были вытянуты в специальной вытяжной башне монолитные волокна диаметром 2 мм и длиной более 1 м. Измерение пропускания отрезков волокна длиной 11 см позволило более точно посчитать оптические характеристики каждого материала. Для повышения прозрачности также изготавливались волокна с воздушными субволновыми каналами.



На рис. 1.30 представлены зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  и показателя преломления  $n$  от частоты  $f$ . Для Топаса исследовались две модификации (*СОС-5* и *СОС-8*), различающиеся в основном температурными характеристиками. Полученные результаты суммируются и приводятся в табл. 1.6.

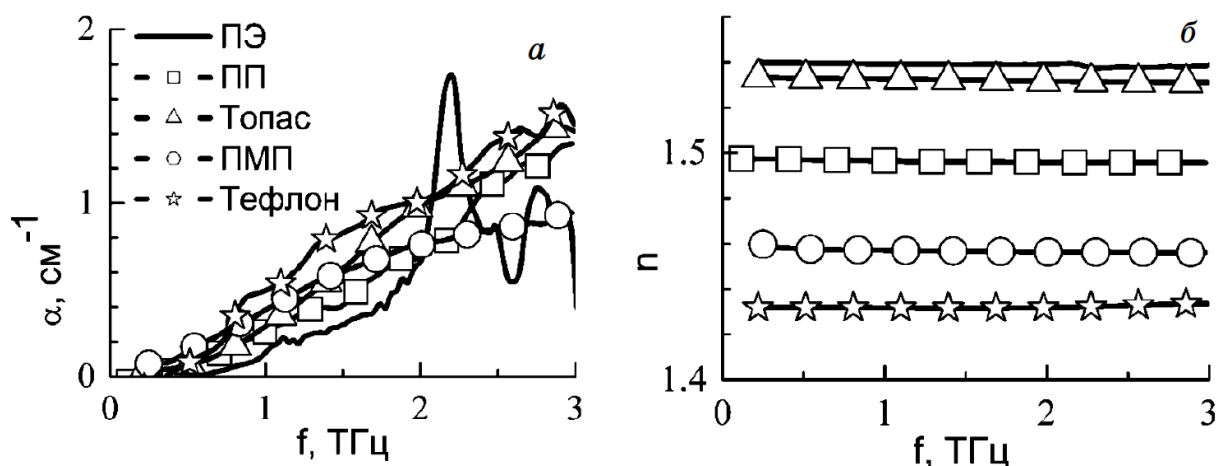


Рис. 1.30. Коэффициенты поглощения  $\alpha$  (а) и показатели преломления  $n$  (б) в зависимости от частоты в ТГц диапазоне для полипропилена, полиэтилена, топаса, тефлона и полиметилпентена [118]

Таблица 1.6.

Коэффициент поглощения  $\alpha$ , показатель преломления  $n$  и дисперсия преломления  $dn/d\lambda$  для ряда полимерных материалов на частоте 1,5 ТГц

Материал	Коэффициент поглощения $\alpha$ , $\text{см}^{-1}$	Показатель преломления $n$	Дисперсия $dn/d\lambda$ , $10^{-3}$ , $\text{мм}^{-1}$
Полиэтилен	0,3	$1,539 \pm 0,005$	$1,62 \pm 0,01$
Полипропилен	0,42	$1,496 \pm 0,005$	$6,41 \pm 0,01$
Топас	0,84 ( <i>СОС-5</i> )	$1,537 \pm 0,005$	$3,78 \pm 0,01$
	0,73 ( <i>СОС-8</i> )	$1,526 \pm 0,005$	$3,62 \pm 0,01$
Полиметилпентен	0,85	$1,456 \pm 0,005$	$3,15 \pm 0,01$
Тефлон	0,9	$1,425 \pm 0,005$	$-6,2 \pm 0,2$

Как видно из рис. 1.30 а, полиэтилен наиболее прозрачен в низких частотах, но имеет пик поглощения вблизи 2,2 ТГц, обусловленный его кристаллической структурой. Рис. 1.30 б показывает, что полимеры имеют слабую и аномальную дисперсию в ТГц-диапазоне. Из табл. 1.6 видно, что материальная дисперсия полимеров не превышает

$6,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^{-1}$ . Благодаря этому по материалу возможна передача широкополосных ТГц-импульсов на расстояния 20–50 см без существенных искажений формы и сокращения длительности.

Для обеспечения эффективного ввода широкополосного излучения из антенны в полимерный волновод необходимо использовать материалы с высоким показателем преломления. Для прозрачных полимеров показатель преломления  $n$  в ТГц-диапазоне частот в соответствии с данными табл. 1.6 лежит в пределах от 1,41 до 1,54. Показатель преломления можно существенно повысить путем введения в полимеры наночастиц полупроводниковых материалов, обладающих высоким значением  $n$ , например, кремния ( $n = 3,41$  при  $f = 1$  ТГц) или германия ( $n = 3,88$  при  $f = 1$  ТГц). При этом, поскольку данные полупроводниковые материалы имеют коэффициент поглощения ниже, чем полимеры, а размеры частиц на 3–4 порядка меньше длины волны ТГц-излучения, затухание света в композитном полимерном материале, обусловленное поглощением и рассеянием электромагнитного излучения, может быть невелико.

Для изготовления сложных оптоэлектронных устройств существуют три технологичных метода, использующих термополимеризацию, фотополимеризацию и термоформирование из заранее полимеризованного термопласта. Достаточно прозрачного в ТГц-диапазоне и способного к фотополимеризации вещества пока не было найдено. Можно использовать оптически прозрачный фотополимер (ОКМ-2+1 % ирракура), коэффициент поглощения которого составляет  $\alpha = 8 \text{ см}^{-1}$ . Здесь и далее все «оптические» параметры приводятся для частоты 1 ТГц. Преимущество ОКМ-2 в том, что он обладает хорошей смачиваемостью с кремниевыми частицами, что позволило получить плёнки с наночастицами с их объёмной концентрацией до  $f_v = 0,04$ , прозрачные в оптическом диапазоне частот. Важным условием для получения оптически прозрачного раствора наночастиц явилось использование мощного (20 Вт) ультразвукового диспергатора (*Sonics, VCX130BP*). Ограничением метода фотополимеризации является глубина проникновения оптического (350–450 нм) излучения в композит, поскольку наночастицы заметно ослабляют излучение в этом диапазоне длин волн. Однако преимуществом метода является возможность управлять распределением наночастиц в мономере за счёт градиентов интенсивности или температуры при лазерной подсветке.

Для изготовления объёмных образцов сложной формы лучше подходит метод термополимеризации, при этом расширяется набор жидких мономеров, пригодных для такого метода. Из множества исследованных «термополимеров» наиболее прозрачным в ТГц-диапазоне оказался полистирол ( $\alpha = 1 \text{ см}^{-1}$ ), но его недостатком является плохая смачиваемость с кремниевыми частицами, приводящая к агломерации в композитах. В качестве термоинициатора использовался 1 % бензоилакрилата, образец выдерживался в течение 120 мин. при температуре 95 °С.

Во всех случаях приготовления композитов из жидких мономеров после перемешивания в диспергаторе лучше производить откачку пузырей воздуха с помощью форвакуумного насоса. Для приготовления композитов из прозрачных полимеров-термопластов наиболее практичный способ – это перемешивание микропорошков (частиц полимера и частиц полупроводника) и последующее прессование смеси при температуре, близкой к плавлению. Наиболее прозрачные композиты (наночастицы кремния в полиэтилене) удалось изготовить именно таким способом. Для полимера Топас, кроме прессования из порошка, также следует проводить растворение полимера в хлороформе, смешивание с наночастицами и последующее выпаривание растворителя. В качестве наиболее прозрачной матрицы в ряде случаев можно использовать парафин.

Микрочастицы (кремния и других материалов) изготавливались путём дробления в керамической ступке до размеров 20–100 мкм. Далее порошок просеивался через ряд сит с размерами ячейки 50 и 40 мкм. Отсутствие воздушных пор в композитах контролировалось по сравнению плотности композитного материала и удельных плотностей компонентов.

Полученные на частоте 1 ТГц зависимости коэффициента поглощения от показателя преломления для ряда композитных материалов из микро- и наночастиц представлены на рис. 1.31.

В случае микрочастиц при пропускании ТГц-излучения доминируют потери на рассеяние, поскольку размер частиц (40–50 мкм) недостаточно мал по сравнению с длиной волны. По оценкам исследователей и анализу модельного описания рассеяния, оптимальный диаметр микрочастиц для диапазона 0,1–3 ТГц составляет 1–10 мкм.

Из созданного композитного полимерного материала были изготовлены линзы с высоким показателем преломления для сопряжения

источников ТГц-излучения (антенн) с полимерными волокнами. Фотографии этих линз представлены на рис. 1.32.

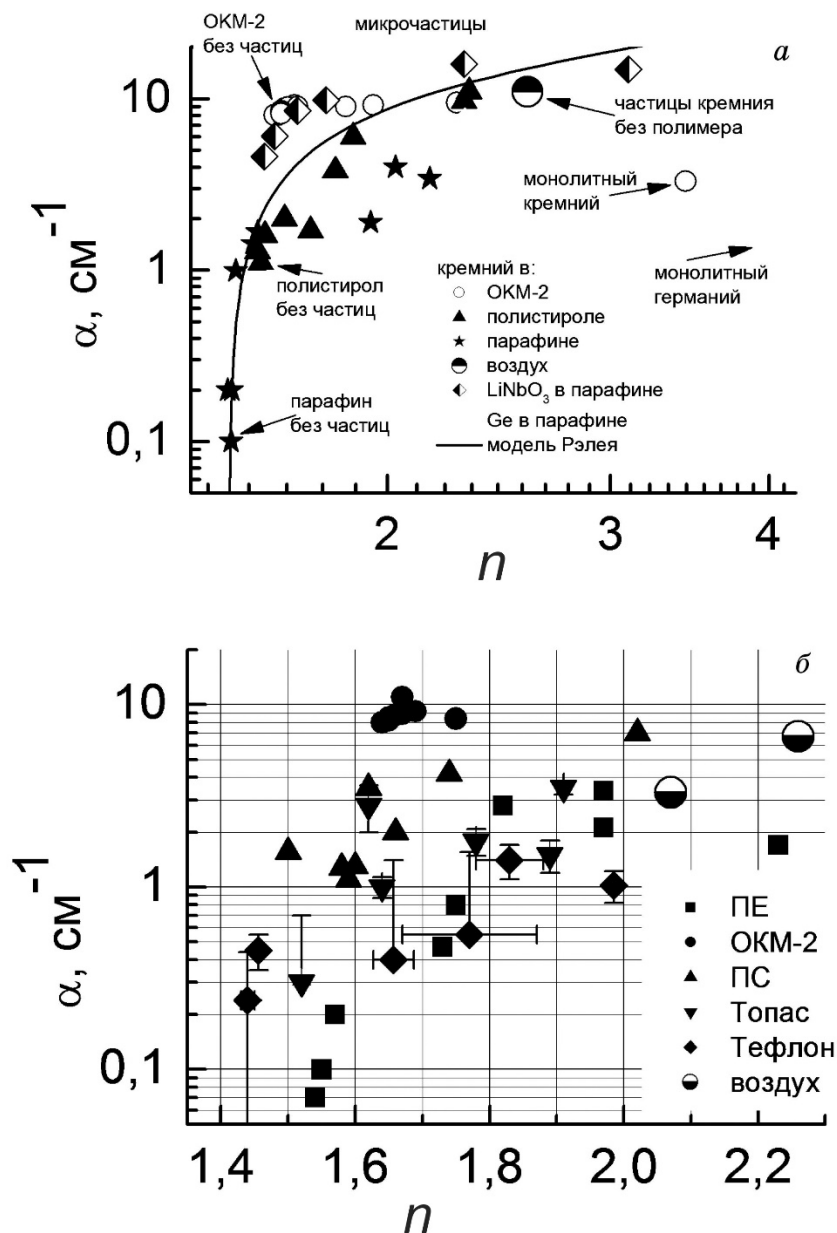


Рис. 1.31. Зависимость коэффициента поглощения от показателя преломления для ряда композитных материалов из микрочастиц (а) и наночастиц (б). Данные для частоты 1 ТГц [119]

Линзы были изготовлены методом прессования нагретого материала. Из композитного материала с показателем преломления 2,2 и коэффициентом поглощения  $2 \text{ см}^{-1}$  (смесь наночастиц кремния и нанопорошка полиэтилена при их отношении масс 2/1 с использованием разработанного многоступенчатого алгоритма перемешивания, нагрева и прессования) были изготовлены полусферы с добавочной

подставкой (0,16; 0,8; 1,14 мм), см. рис.1.32. Для формирования таких линз была изготовлена специальная пресс-форма в виде полусферической «ямки» в цилиндре. Пресс-форма и заготовка для линзы, представляющая собой прессованную таблетку из композитного материала, нагревались до температуры 180 °С. После равномерного нагрева заготовка перепрессовывалась в пресс-форме с «ямкой» гидравлическим ручным прессом под давлением 3 т. Величина «подставки» линзы определялась объёмом заготовки.

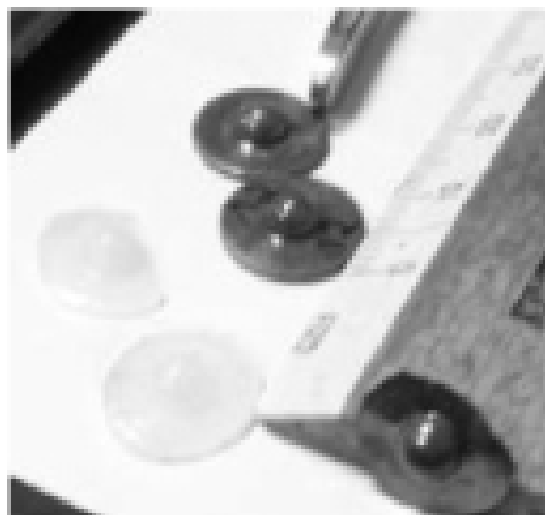


Рис. 1.32. Фотографии микролинз из полимерного материала с внедренными наночастицами кремния и микролинз из чистого ПЭ [120]

Для измерения эффективности линз используют спектры генерации, полученные при использовании для сбора ТГц-излучения антенны двух типов линз: из смеси наночастиц кремния и нанопорошка полиэтилена – материала с преломлением 2,2 – и линзы из ПЭ с преломлением 1,5 (обе с подставкой  $d = 0,8$  мм), и сравниваются со случаем генерации антенны в свободное пространство без линзы. Полученные зависимости представлены на рис. 1.33. Видно, что использование линз позволяет увеличить амплитуду собираемого сигнала в 5 раз по сравнению со случаем отсутствия линзы. Использование нк-Si повышает амплитуду в 2–3 раза по сравнению со случаем чистого ПЭ. Из рис. 1.33 также следует, что потери на поглощение в таких линзах невелики, поскольку высокие частоты не претерпевают дополнительных потерь. Кроме того, возможно сопряжение антенны, линзы и волновода для создания компактных комбинированных устройств генерации и доставки ТГц-излучения. На рис. 1.34 представлена установка для совмещения антенны, линзы и волновода.

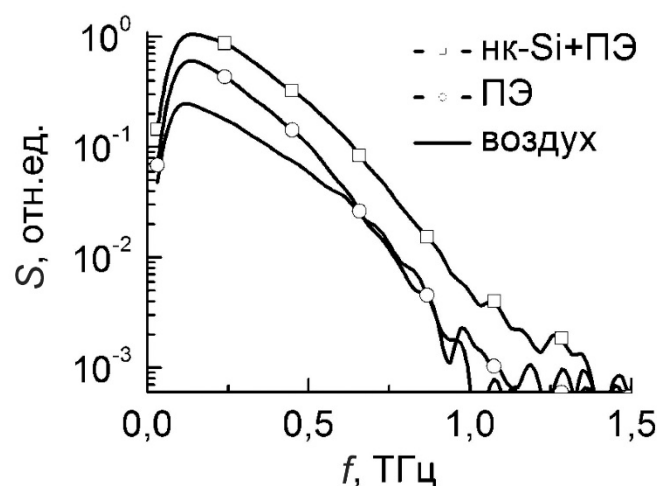


Рис. 1.33. Спектр ТГц-излучения, прошедшего через линзы из нанокompозитного полимерного материала [120]

К выходной гладкой поверхности антенны  $A$  с помощью эластичного держателя  $D$ , присоединённого к двумерному ( $X$ - $Y$ ) транслятору, прижималась линза  $L$ . По максимуму ТГц-сигнала определялось положение  $(x, y)$  центра линзы относительно излучающего диполя антенны. Для линз с такой большой кривизной поверхности было очень важно точно совместить центр линзы и излучающий диполь антенны. К линзе подводился торец волновода. Далее с помощью иммерсионной жидкости создавался оптический контакт. Выходящее из волновода ТГц-излучение коллимировалось и передавалось на детектор, после чего ТГц-импульс, прошедший через ПП-волокно диаметром 4 мм и длиной 95 мм, был измерен. Полученные данные представлены на рис. 1.35. Как можно видеть из рис. 1.35, сравнивались два случая: в первом – в торце волновода было сформировано углубление, в котором находилась прижатая к антенне линза, а во втором – плоский торец волновода непосредственно прижимался к антенне. Наличие линзы привело к двукратному увеличению сигнала на выходе из волновода.

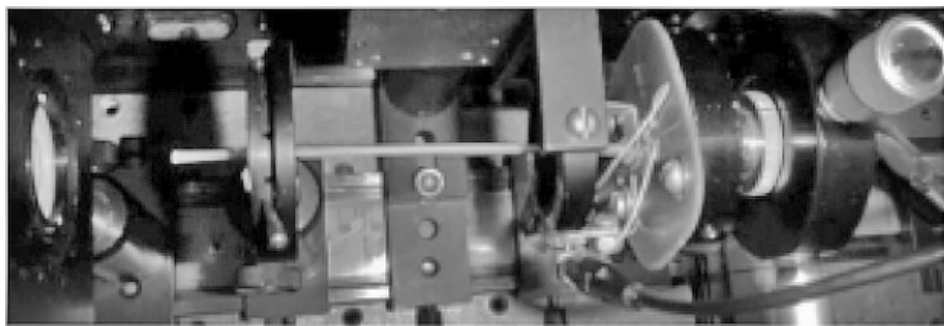


Рис. 1.34. Фотография установки для совмещения антенны, линзы и волновода и измерения пропускания ТГц-импульса [121]

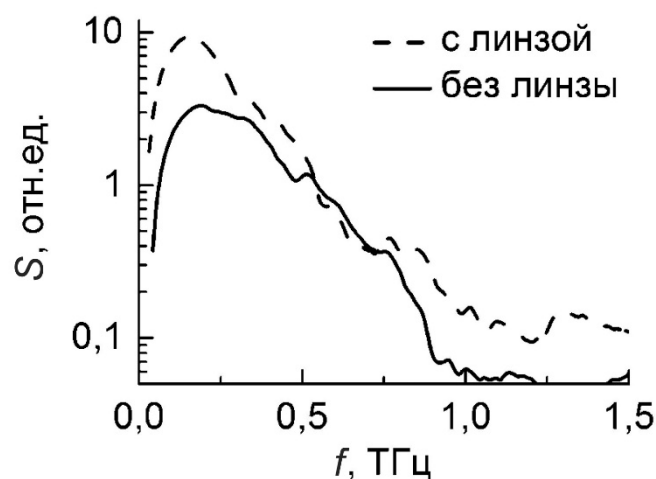


Рис. 1.35. Спектры ТГц-излучения в комбинированном устройстве [121]

### 1.4.3. Галогениды серебра

В настоящий момент изучаются материалы на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия. Установленные в данных системах гомогенные области существования твердых растворов при низких температурах (298 К) позволяют выращивать кристаллы, которые пропускают без окон поглощения от видимого до дальнего ИК-диапазона [120, 121]. В зависимости от состава они обладают оптической прозрачностью до 67 % в видимой области и до 78 % в среднем и дальнем ИК-диапазонах.

Галогенидосеребряные кристаллы на основе твердых растворов имеют температуру плавления  $\sim 400$  °С и позволяют производить оптические элементы методом горячего пресования [122]. Данный метод изготовления оптических деталей является быстрым, дешевым и практически безотходным. Экструзия с использованием пресс-форм нужной формы позволяет производить терагерцовые оптические детали без последующей доводки детали до рабочего состояния (не требует дополнительной полировки и шлифовки рабочих поверхностей).

С увеличением в кристаллах твердых растворов галогенидов серебра тяжелых по молекулярной массе элементов, таких как таллий, а также заменой хлора на бром и брома на йод длинноволновый край поглощения расширяется. Следует отметить, что высокочастотная терагерцовая область спектра соответствует дальнему ИК-диапазону от 10,0 до 5,0 ТГц (от 30,0 до 60,0 мкм), в котором пропускают эти кристаллы. Поэтому представляло интерес исследовать величину оптической прозрачности и диапазон пропускания кристаллов в более широкой ТГц-области.

На рис. 1.36 представлены спектры пропускания и численные значения пропускания образцов. Колебания спектров в низкочастотной ТГц-области ангармоничны. Подобный спектр получается из-за многолучевой интерференции монохроматического излучения внутри прозрачного плоскопараллельного образца. В области 0,8–5,9 ТГц галогениды серебра не пропускают излучение. И далее, в более высокочастотной области, наблюдается резкое увеличение пропускания, и в области от 6 до 600 ТГц все образцы пропускают от 78 до 60 %.

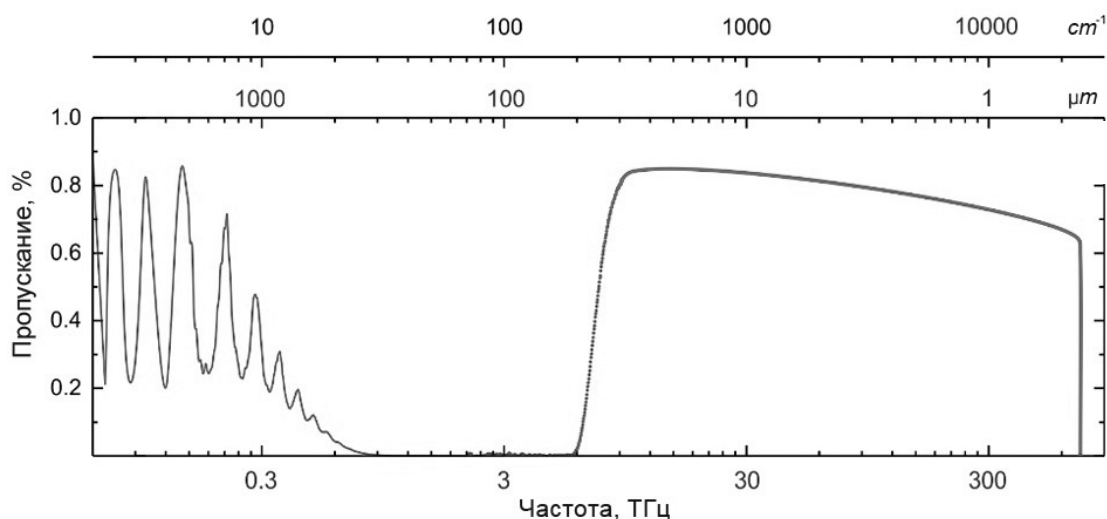


Рис. 1.36. Спектры пропускания кристаллов состава  $\text{AgBr}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$

#### 1.4.4. Оптические волокна для ТГц-диапазона

В терагерцовом диапазоне частот вместо терминов «волокна» и «световоды» чаще всего используется термин «волноводы». Это обусловлено несколькими причинами, основные из которых – весьма небольшой размер самих волноводов (до десятков сантиметров) и их низкая гибкость.

Основными требованиями, которые предъявляются к ТГц-волноводам, являются низкие удельные потери излучения и минимальная дисперсия импульса на выходе из волновода.

Передача излучения с использованием металлического волокна, пучка волокон или металлических пластин характеризуется большими потерями мощности (0,1 дБ/см) и низкой эффективностью ввода излучения в волновод. Полые металлические трубки, применяемые для передачи ТГц-излучения, имеют на порядок меньшее поглощение в волноводной сердцевине (0,01 дБ/см), но обладают значительной дисперсией, что приводит к существенному уширению импульсов. Наличие



сильного поглощения или большой дисперсии приводит к невозможности получения длинного волновода.

На сегодняшний день известны альтернативные волноводные структуры, которые позволяют получить одновременно и низкий уровень потерь, и минимальную дисперсию, называемые фотонно-кристаллическими волноводами (ФКВ). ФКВ представляют собой стержень (волокно) с регулярной системой протяженных полостей или каналов, в совокупности формирующих двумерную дифракционную решетку Брегга в поперечном сечении волновода (волокна). Рассеяние излучения на данной двумерной дифракционной решетке позволяет сформировать локализованные моды излучения в области сердцевины или в оболочке волновода (волокна) и обеспечить распространение электромагнитного излучения в единственно возможном разрешенном направлении – вдоль оси волновода – с минимальной дисперсией и потерями в широком спектральном диапазоне.

Для передачи ТГц-излучения перспективно использование ФКВ различных структур с полой волноводной центральной частью. Так, известны фотонно-кристаллические ТГц-волноводы с передачей ТГц-излучения по полой сердцевине, окруженной многослойной оболочкой из слоев полимеров с чередующимися различными показателями преломления (Патент США *US 2009/0097809 A1*, опублик. 16.04.2009). Недостатки данного волновода заключаются в наличии потерь мощности вследствие сильного поглощения ТГц-излучения в полимерах (полиэтилен высокой плотности, полиметилметакрилат, полиэтилен, тефлон, фторопласт, циклоолефиновый сополимер, полиметилпентен), которые используются для изготовления волноводов. Также присутствуют потери, возникающие при изгибах и деформации волновода в процессе эксплуатации. Это приводит к тому, что спектральные характеристики полимерных ФКВ претерпевают существенные изменения, что не позволяет применять их в абсорбционной или диэлектрической спектроскопии.

Также существует пористый терагерцовый ФКВ [123], который представляет собой полимерное тело с гексагональным массивом продольных отверстий. В качестве оболочки волновода применяется воздух, окружающий полимерное тело с размером отверстий меньше длины волны излучения, а диаметром волноводной части сопоставимым с длиной волны. При такой геометрии энергия моды распределена по всем каналам волновода. Таким образом, в волноводе «воздушный»

бездисперсионный и не поглощающий объем и «фокусирующее» действие структуры используются максимально. В связи с этим пропускание данного волновода ограничено поглощением в полимере. Дополнительно недостатком является существование поля в крайних каналах и за пределами волновода, что наравне с наличием дефектов структуры и загрязнений приводит к высокой вероятности потерь излучения при изгибах.

В изобретении *RU 2601770 C1* [124] предлагается принципиально новый подход к созданию ТГц-ФКВ для целей спектроскопии, основанный на использовании кристаллического сапфира. В сравнении с полимерными средами, сапфир обладает низким собственным материальным поглощением в терагерцовой области, что обеспечивает качественно новую эффективность передачи ТГц-излучения. Сапфир имеет высокую твердость, температуру плавления, теплопроводность, прочность и сопротивление термоудару, что чрезвычайно расширяет его применимость для ТГц-приложений, в том числе в качестве сапфирового ФКВ.

Применение монокристаллического сапфира в качестве материала волновода для передачи ТГц-излучения позволяет снизить потери мощности передаваемого ТГц-излучения. Направление главной оси сапфира вдоль оптической оси волновода позволяет минимизировать влияние анизотропии кристалла на оптические свойства для ряда прикладных задач. Исполнение сапфирового терагерцового ФКВ с периодом решетки соизмеримым или большим, чем длина волны передаваемого ТГц-излучения, позволяет получать эффективную дифракцию в радиальном направлении. Это приводит к высокой волноводной эффективности устройства.

Помимо прочего, для ФКВ на основе сапфира не характерны изгибные потери даже в случае больших боковых усилий за счет чего волновод может работать в широком диапазоне температур. Высокая химическая стойкость позволяет применять такой ФКВ в приложениях, требующих контакт с агрессивными средами и стерилизацию любыми средствами и методами, что открывает широкие перспективы для ТГц-спектроскопических исследований и ТГц-технологий в целом.

Также, возможны разнообразные конструкции ФКВ: с каналами цилиндрической формы, с одинаковым и различным диаметром отверстий, с отсутствием одного канала, с нанесением диэлектрического

или металлического покрытия, с одним или несколькими заполненными жидкостью или газом каналами и прочие. Использование нестандартных ФКВ на основе сапфира позволяет расширить возможности управления в волноводе оптическими свойствами структуры, ее дисперсией и потерями. Кроме того, у волновода может иметься входная и выходная грани специфической формы, что позволяет повысить эффективность ввода и вывода ТГц-излучения, а также снизить потери излучения.

Волновод работает следующим образом. Широкополосное импульсное ТГц-излучение фокусируется оптической системой на входной торец 1 сапфирового терагерцового ФКВ 2 (рис. 1.37). В волноводе формируются устойчивые моды ТГц-излучения, структура которых определяется структурой фотонно-кристаллического сечения волновода 2, причем особенность модовой структуры такова, что за счет совокупного устойчивого состояния мод энергия электромагнитного ТГц-излучения передается с входного торца 1 на выходной торец 3 волновода 2 в широком спектральном диапазоне (рис. 1.38). ТГц-излучение, распространяющееся в волноводе 2, сконцентрировано (локализовано) в каналах 4 волновода: как в центральном канале, так и в боковых каналах (рис. 1.38).

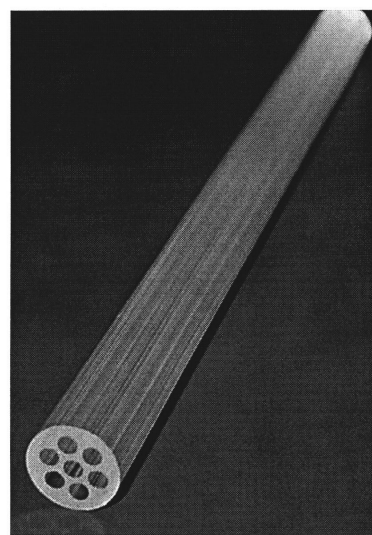
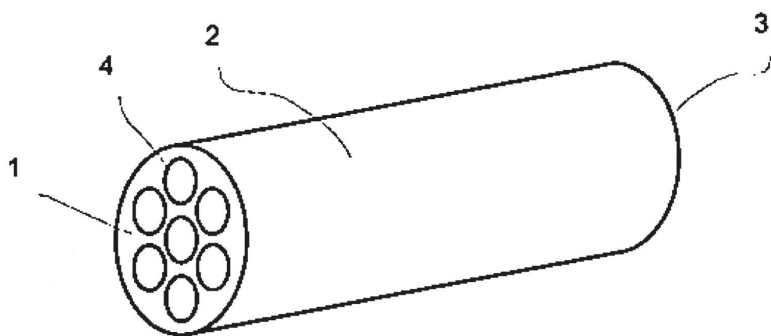


Рис. 1.37. Сапфировый фотонно-кристаллический волновод

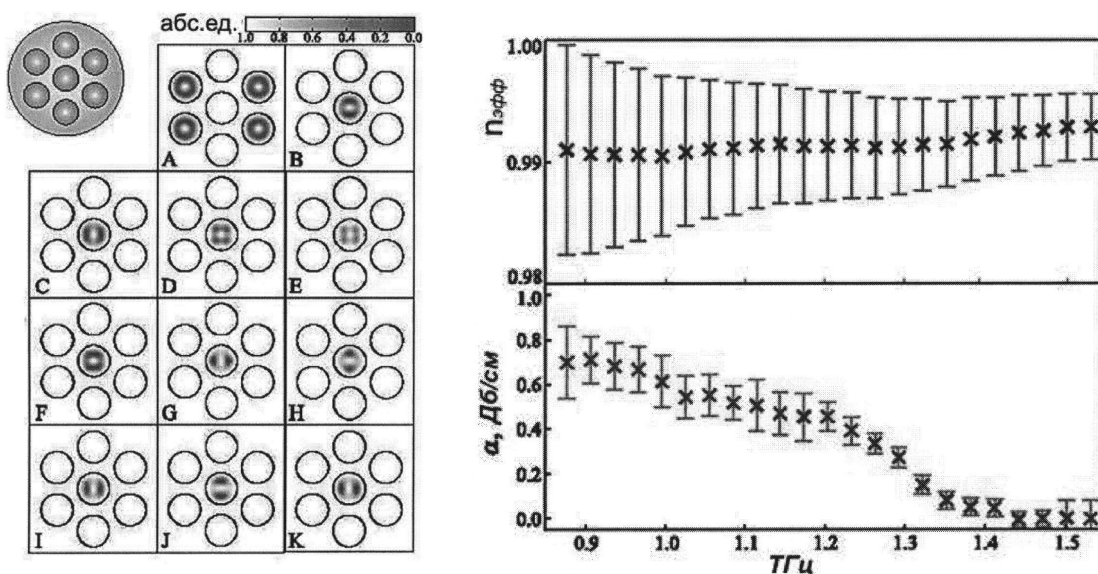


Рис. 1.38. Модовая структура сапфирового фотонно-кристаллического волновода (слева), показатель преломления и коэффициент затухания электромагнитного ТГц-излучения (справа) [125]

## Выводы по главе 1

В данной главе описана история развития учения о коротких электромагнитных волнах – терагерцовом излучении. Эти исследования выполняли советские ученые профессор В.К. Аркадьев и его жена А.А. Глаголева-Аркадьева, которая в 1992 г. изобрела источник ТГц-волн и назвала его «массовым излучателем». ТГц-область расположена между радиоволновым и оптическим диапазоном спектра от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн от 3000 до 30 мкм.

Вследствие низкой энергии фотона ТГц-излучение не вызывает повреждений, проникая в органическую среду и другие материалы, по сравнению с ионизирующим излучением, таким как рентгеновское излучение и гамма-лучи. Поэтому ТГц-материалы могут найти и находят огромное применение в научных и прикладных задачах, при анализе биообъектов, наркотических и взрывчатых веществ.

В настоящее время наиболее применяемыми ТГц-материалами являются кристаллы высокоомного кремния, кристаллического кварца, сапфира и полимеры (полиметилпентен – ТРХ, полиэтилен – РЕ, политетрафторэтилен – РТФЕ, тефлон – фторопласт). Приведены их спектры пропускания и отражения, показатели преломления в зависимости от длины волны и температуры.

Дальнейшее развитие терагерцовых систем, в том числе волноводных, для биомедицинских исследований и обеспечения безопасности

зависит как от разработок новых источников и приемников ТГц-излучения с улучшенными характеристиками (мощность излучения, чувствительность, спектральный диапазон, рабочая температура, энергопотребление, массогабаритные параметры), так и от наличия эффективных каналов доставки сигнала. Среди наиболее перспективных источников следует отметить квантово-каскадные и графеновые лазеры, а также фотопроводящие антенны с плазмонными наноэлектродами. Все эти приборы не требуют криогенных систем охлаждения, обладают возможностью регулировки рабочей частоты и ширины спектра, а главное – могут работать в режиме как излучателей, так и приемников (детекторов).

В связи с изложенным материалом в данной главе представляло интерес проверить оптическую прозрачность в терагерцовом и миллиметровом диапазонах разработанных коллективом авторов кристаллов, гетерофазной керамики и ИК-световодов на основе твердых растворов систем  $\text{AgHal} - \text{TlHal}$ .

### **Вопросы для самостоятельного контроля**

1. Каково современное представление о месте ТГц-излучения на шкале электромагнитного излучения?
2. Кто изобрел первый ТГц-источник излучения? Какой механизм его работы?
3. Какие кристаллические материалы прозрачны в ТГц-области? Свойства, их технологии получения и использование в промышленности.
4. Какие полимерные материалы прозрачны в ТГц-области? Свойства, их технологии получения и использование в промышленности.
5. Типы приемников ТГц-излучения и принципы их работы.
6. Типы источников ТГц-излучения и принципы их работы.
7. Каналы для передачи ТГц-излучения и принципы их работы.
8. Где сейчас применяется ТГц-излучение и в каких перспективных направлениях оно развивается?
9. Назовите основные преимущества ТГц-излучения по сравнению с ионизирующими излучениями.
10. Устройство ТГц-спектрометра.

## Список библиографических ссылок к главе 1

1. Терагерцовая оптоэлектроника и ее применения / А.С. Ахманов [и др.] // Современные лазерно-информационные технологии: коллективная монография под редакцией академика В.Я. Панченко и профессора Ф.В. Лебедева. М. : Интерконтакт Наука, 2014. С. 758-785.
2. Mittleman D. Sensing with Terahertz Radiation. Springer International Publishing, 2003. 338 p.
3. Lee Y.S. Principles of Terahertz Science and. Springer International Publishing, 2009. 340 p.
4. Glagolewa-Arkadiewa A. Short electromagnetic waves of wave-length up to 82 microns // Nature. 1924. Vol. 113, № 2844. P. 640.
5. Глаголева-Аркадьева А.А. Новая шкала электромагнитных волн. Успехи физических наук, 1926. Т. 6, № 3. С. 216-241.
6. Woolard D.L., Loerop W.R., Shur M.S. Terahertz Sensing Technology. World Scientific Publishing Company, 2003. 364 p.
7. Dexheimer S.L. Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications. CRC Press, 2007. 360 p.
8. Agarwal A., Nahata A. Terahertz Plasmonics: Metamaterials and Guided wave devices. VDM Verlag, 2009. 156 p.
9. Sakai K. Terahertz Optoelectronics. Springer International Publishing, 2010. 402 p.
10. Saturation properties of large aperture photoconducting antennas / J.T. Darrow [et al.] // Quantum Electron. 1992. Vol. 28. P.1607-1616.
11. Generation of high power terahertz pulses by tilted pulse front excitation and their application possibilities / J. Hebling [et al] // Opt. Soc. Am. 2008. Vol. 25, № 7. P. B6-B19.
12. Cook D.J., Hochstrasser R.M. Intense terahertz pulses by four-wave rectification in air // Opt. Lett. 2000. Vol. 25, № 16. P. 1210-1212.
13. Гареев Г.З., Лучинин В.В. Применение ТГц-излучения для обеспечения жизнедеятельности человека // Биотехносфера. 2014. Т. 6, № 36. С. 71-79.
14. Siegel P. Terahertz Technology in Biology and Medicine. IEEE Trans. On Microwave and Techniques. 2004. Vol. 52, № 10. P. 2438-2447.
15. Catalogue of human tissue optical properties at terahertz frequencies / A. Fitzgerald [et al.] // J. Biol. Phys. 2003. Vol. 29, № 2/3. P. 123-128.

16. Absorption and diffusion measurements of biological samples using THz free electron laser / E. Giovenale [et al.] // J. Biol. Phys. 2003. Vol. 29, № 2/3. P. 159-170.
17. Label-free bioaffinity detection using THz technology / S. Mickan [et al.] // Phys. Med. Biol. 2002. Vol. 47, № 21. P. 3789-3795.
18. Label-free probing of genes by time domain THz sensing / P. Bolivar [et al.] // Phys. Med. Biol. 2002. Vol. 47, № 21. P. 3815-3821.
19. THz time domain spectroscopy of biomolecular conformational modes / A. Markelz [et al.] // Phys. Med. Biol. 2002. Vol. 47, № 21. P. 3797-3805.
20. THz pulse imaging: A pilot study of potential applications in dentistry / D. Crawley [et al.] // Caries Res. 2003. Vol. 37, № 5. P. 352-359.
21. Mittleman D. THz imaging, in sensing with THz radiation. Springer-Verlag, 2003. P. 117-153.
22. THz pulse imaging in reflection geometry of skin tissue using time domain analysis technique / R. Woodward [et al.] // Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 2002. Vol. 4625. P. 160-169.
23. Jones B. A reappraisal of use of IR thermal image analysis in medicine // IEEE Trans. Med. Imag. 1998. Vol. 17. P. 1019-1027.
24. Beltskij O., Lebedeva N. Current concepts on the mechanisms of action of low-intensity mm waves on biological objects // Online Journal of United Phys. Soc. Russian Federation. 2001. Vol. 4.
25. Frohlich H. Long range coherence and energy storage in biological systems // Int. Quantum Chem. 1968. Vol. 2. P. 641-649.
26. Current state and implications of research on biological effects of mm waves: A review of the literature / Pakhomov A. [et al.] // Bioelectromagnetics. 1998. Vol. 19, № 7. P. 393-413.
27. Applying thz waves to future technologies. URL: [www.rikenresearch.riken.jp/eng/frontline](http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/frontline) (дата обращения: 20.11.2020).
28. Continuous optical coherence tomography monitoring of nanoparticles accumulation in biological tissues / M. Sirotkina [et al.] // J. Nanopart Res. 2011. Vol. 13, № 1. P. 283-291.
29. Au nanorings for enhancing absorption and backscattering monitored with optical coherence tomography / H. Tseng [et al.] // Nanotechnology. 2010. Vol. 21, № 29. P. 295102.

30. Son J. THz electromagnetic interactions with biological matter and their applications // J. Appl. Phys. 2009. Vol 105, № 10. P. 102033-102033-10.
31. Nanoparticle contrast agents for THz medical imaging / S. Oh [et al.] // 33rd int. conference on IR and mm waves and the 16th int. conference on THz electronics. Pasadena, 2008.
32. Nanoparticle-enabled THz imaging for cancer diagnosis / S. Oh [et al.] // Opt. Express. — 2009. — Vol. 17, № 5. — P. 3469-3475.
33. Molecular imaging with THz waves / S. Oh [et al.] // Opt. Express. — 2011. — Vol. 19, № 5. — P. 4009-4016.
34. THz Pulsed Spectroscopy of Parafin-Embedded Brain Glioma / K. Meng [et al.] // Journal of Biomedical Optics. 2014. Vol. 19, № 7. P. 77001
35. Nondestructive multicomponent THz chemical imaging of medicine in tablets / K. Ajito [et al.] // Journal of Electrochemical Society. 2014. Vol. 161, № 9. P. B171-B175.
36. THz imaging and sensing for security applications – explosives, weapons and drugs / J. Federici [et al.] // Semicond. Sci., Technol. 2005. Vol. 20. S266-S280.
37. Zhang X. Air Photonics: Tera-Mid IR Radiation // Terahertz and Mid Infrared Radiation. 2011. P. 195-202.
38. Sun X., Zhang X. THz Radiation and Alkali Vapor Plasmas // Appl. Phys. Lett. 2014. 104, 191106.
39. THz absorption of Atmosphere / T. Yuan [et al.] // Proc SPIE 5070. 2003. P. 28.
40. Zhang X. NATO Workshop // CH, Spiez. 2006.
41. Triebel W. Hidden object detection: security applications of THz technology // Proc. SPIE. 2004. Vol. 168. P. 5354.
42. Through container THz sensing: applications of explosive screening / D. Cook [et al.] // Proc. SPIE. 2004. P. 5354.
43. THz imaging and spectroscopy for landmine detection / M. Fitch [et al.] // Proc. SPIE. 2004. P. 5354.
44. Campbell M., Heilweil E. Noninvasive detection of weapons of mass destruction using THz radiation // Proc. SPIE. 2003. Vol. 38. P. 5070.
45. Non-destructive THz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints / K. Kawase [et al.] // Opt. Express. 2003. Vol. 11. P. 2549-2554.
46. Component spatial pattern analysis of chemicals using THz spectral imaging / Y. Watanabe [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 85. P. 519.



47. O'Hara J., Grischkowsky D. Quasi-optic synthetic phased-array THz imaging // J. Opt. Soc. Am. 2004. Vol. B21. P. 1178-91.
48. Component pattern analysis of chemicals using multispectral THz imaging system / K. Kawase [et al.] // Proc. SPIE. 2004. Vol. 63. P. 5354.
49. Analysis of THz spectral images of explosives and bio-agents using trained neural networks / F. Oliveira [et al.] // Proc. SPIE. 2004. Vol. 45. P. 5411.
50. Лебедев А.И. Физика полупроводниковых приборов. М. : Физматлит, 2008. 488 с.
51. Резонансный туннельный диод. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Резонансный\\_туннельный\\_диод](https://ru.wikipedia.org/wiki/Резонансный_туннельный_диод) (дата обращения: 20.11.2020).
52. Лампа бегущей волны. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Лампа\\_бегущей\\_волны](https://ru.wikipedia.org/wiki/Лампа_бегущей_волны) (дата обращения: 20.11.2020)
53. Трубецков Д. И., Храмов А.Е. Лекции по сверхвысокочастотной электронике для физиков. М. : Физматлит, 2003. Том 1. 496 с.
54. Лампа обратной волны. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Лампа\\_обратной\\_волны](https://ru.wikipedia.org/wiki/Лампа_обратной_волны) (дата обращения: 20.11.2020)
55. Лампа обратной волны / Физический энциклопедический словарь, под ред. А. М. Прохорова. М. : Большая Российская энциклопедия, 2003. 344 с.
56. Генерирование колебаний и формирование радиосигналов / В. Н. Кулешов [и др.]. М. : МЭИ, 2008. 416 с.
57. Лазеры сверхкоротких импульсов. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Лазеры\\_сверхкоротких\\_импульсов](https://ru.wikipedia.org/wiki/Лазеры_сверхкоротких_импульсов) (дата обращения: 20.11.2020)
58. Геворкян В., Кочемасов В. Генераторы на СВЧ- и КВЧ-диодах. Часть 1: Состояние производства. Принципы построения // Компоненты и технологии. 2019. № 6. С. 43-50.
59. Голант, М. Б. Генераторы с малой мощности. Вопросы оптимизации параметров / М. Б. Голант, Ю. Л. Бобровский. М. : Советское радио, 1977. 336 с.
60. Гудкова, А. Г. Повышение надежности и качества ГИС и МИС СВЧ. Книга 1 / под ред. А.Г. Гудкова, В. В. Попова. М. : Автотест, 2013. 300 с.

61. Приемники излучения терагерцевого частотного диапазона / В.Л. Вакс [и др.] // Радиофизика, Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. Том 6, № 1. С. 81-87.
62. Levine F. Quantum-well infrared photodetectors // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. R1-R81.
63. Terahertz Technology. Lecture Notes in Electrical Engineering / A. Rostami [et al.]. Springer-Verlag, 2011. 246 p.
64. Intersubband transitions in GaAs coupled-quantum-wells for use as a tunable detector at THz frequencies / A. T. Tomlinson [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76, № 12. P. 1579-1581.
65. Broadband semiconductor superlattice detector for THz radiation / F. Klappenberger [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78, № 12. P.1673-1675.
66. Detection of THz radiation with semiconductor superlattices at polar-optic phonon frequencies / A. A. Ignatov [et al.] // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91, № 3. P.1281-1286.
67. Performance of high-sensitivity quantum hall far infrared photodetectors / Y. Kawaguchi [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, № 1. P. 136-139.
68. Intersublevel transitions in InAs/GaAs quantum dots / J. Maimon [et al.] // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 73, № 14. P. 2003-2005.
69. Voltage-controllable multiwavelength InAs quantumdot infrared photodetectors for Mid- and Far-infrared detection / Z. Ye [et al.] // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92, № 7. P. 4141-4143.
70. Phillips J., Kamath K., Bhattacharya P. Far-Infrared photoconductivity in self-organized InAs quantum dots // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72, № 16. P. 2020-2022.
71. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. 1998. Том 32, № 1. С. 3-18.
72. Choi K. K. The physics of quantum well infrared photodetectors. World Scientific Publ. Comp., 1997. 420 p.
73. Ишанин, Г. Г. Приемники излучения оптических и оптико-электронных приборов. Л. : Машиностроение, 1986. 175 с.
74. Справочник по инфракрасной технике / ред. У. Волф, Г. Цисис; пер. с англ. В 4 т. Т. 3. Приборная база ИК-систем. М. : Мир, 1999. 472 с.
75. Lee S. W., Hirakawa K., Shimada Y. Bound-to-continuum intersubband photoconductivity of self-assembled InAs quantum dots in modulation-

- doped heterostructures // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75, № 10. P. 1428-1430.
76. Мурзин В.Н., Митягин Ю.А. Резонансное туннелирование, электрические и оптические явления в длиннопериодных полупроводниковых сверхрешетках // УФН. 1999. Т. 169. С. 464-468.
  77. Кардона Ю.П. Основы физики полупроводников. М. : Изд-во URSS, 2002. 557 с.
  78. Tien P., Gordon J. Multiphoton process observed in the interaction of microwave fields with the tunneling between superconductor films // Phys. Rev. 1998. Vol. 129. P. 647-651.
  79. Oguma Y., Sashinaka N., Asada M. Terahertz response with gradual change from square-law detection to photon-assisted tunneling in triple-barrier resonant tunneling diodes // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38, № 7A. P. L717-L719.
  80. Superconducting transitional metal nitride films for THz SIS mixers / I. I. Iosad [et al.] // IEEE Trans. Appl. Superconduct. 2001. Vol. 11. P. 3832-3835.
  81. Uzawa Y., Wang Z., Kawakami A. Development of superconducting niobium nitride SIS mixers at terahertz frequencies // J. Commun. Res. Lab. 1998. Vol. 45, № 3. P. 155-164.
  82. THz SIS mixers with normal-metal Al tuning circuits / M. Biny [et al.] // Supercond. Sci. Technol. 1995. Vol. 8. P. A136-A139.
  83. Feldman M.J., Theoretical considerations for THz SIS mixers // Intern. J. Infrared and Millimeter Waves. 1987. Vol. 8, № 10. P. 1287-1295.
  84. Dieleman P. Fundamental limitations of THz and niobiumnitride SIS mixers. Department of Applied Physics of the University of Groningen, 1997. P. 124.
  85. Integrated submillimeter receiver for TELIS / V. P. Koshelets [et al.] // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2007. Vol. 17. P. 336-342.
  86. Сверхпроводниковые интегральные приемники субмм волн / В. П. Кошелец [и др.] // Изв. вузов. Радиофизика. 2003. Т. 11, № 6. С. 687-701.
  87. Integrated submmwave receiver: development and applications applications / V. P. Koshelets [et al.]. Springer International Publishing, 2011. 338 p.
  88. Linewidth of Josephson flux flow oscillators / V. P. Koshelets [et al.] // Physica C. 2002. Vol. 372-376. P. 316-321.

89. Системы на основе SIS-смесителей. URL: <http://fcrao.astro.umass.edu/instrumentation/sequoia/seq.html> (дата обращения: 20.11.2020)
90. Phillips T., Keene J. Submillimeter astronomy // Proc. IEEE. 1992. Vol. 80. P. 1662-1678.
91. Hybrid superconductor – quantum dot devices / D. S. Franceschi [et al.] // Nature Nanotechnology. 2010. Vol. 5. P. 703-711.
92. Observation of photon-assisted tunneling through a quantum dot / L. P. Kouwenhoven [et al.] // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. P. 3443-3446.
93. Hasegawa H., Kasai S. Sensing terahertz signals with III–V quantum nanostructures // Proc. SPIE. 2003. Vol. 4999.
94. Terahertz photon-assisted tunneling in carbon nanotube quantum dots / Y. Kawano [et al.] // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 034307.
95. A single-photon detector in the far-infrared range / S. Komiyama [et al.] // Nature. 2000. Vol. 403. P. 405-407.
96. Astafiev O., Komiyama S., Kutsuwa T. Singlephoton detector in the microwave range // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 4250-4252.
97. Komiyama S. Single-Photon detectors in the terahertz range // Journ. of Selected Topics in Quantum Electronics. 2011. Vol. 17, № 1. P. 54-66.
98. Жуков Б.С., Перегонов С.А. Лампы бегущей волны. М. : Сов. радио, 1967. 46 с.
99. Shur M.S., Lu J.Q. Terahertz sources and detectors using two-dimensional electronic fluid in high electron-mobility transistors // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 2000. Vol. 48. P. 750-756.
100. Ryzhii V., Khmyrova I., Shur M. Resonant detection and frequency multiplication of terahertz radiation utilizing plasma waves in resonant-tunneling transistors // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 750-756.
101. Tunable THz detector based on a gating gated field-effect transistor / E. A. Shaner [et al.] // Proc. SPIE. 2005. Vol. 6120. P. 612006.
102. Development of 0.8 THz and 1.5 THz Waveguide NbTiN HEB mixers / L. Jiang [et al.] // Proc. 19-th Intern. Symp. on Space Terahertz Technology. Groningen. 2008. P. 54-57.
103. Doubling of sensitivity and bandwidth in phonon cooled hot electron bolometer mixers / J. J. A. Baselmans [et al.] // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 84, № 11. P. 1958-1960
104. Low noise NbN hot electron bolometer mixer at 4.3 THz / P. Khosropanah [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 221111.

105. Performance of the NbTiN hot electron bolometer mixer with AlN buffer layer at terahertz frequency range / D. Loudkov [et al.] // IEEE Trans. Appl. Superconductivity. 2005. Vol. 15, № 2. P. 476-479
106. Karasik B.S. Nanobolometers for THz photon detection / B. S. Karasik, A. V. Sergeev, D. E. Prober // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2011. Vol. 1, № 1. P. 97-111.
107. Millimeter / submillimeter phonon-cooled hot electron bolometer mixer based on two-dimensional electron gas in AlGaAs / GaAs heterostructure / D. V. Morozov [et al.] // ФТП. 2005. Vol. 39, № 9. P. 1117-1121.
108. Гершензон Е. М. Детекторы и смесители на эффекте разогрева электронов излучением. URL: <http://perst.issph.kiae.ru/Inform/HiTech/Gersh.htm> (дата обращения: 20.11.2020)
109. Ralph S. E., Grischkowsky D. THz spectroscopy and source characterization by optoelectronic interferometry // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. P. 1070-1072.
110. Terahertz heterodyne receiver based on a quantum cascade laser and a superconducting bolometer / J. R Gao [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 244104.
111. Demonstration of a heterodyne receiver for detection of OH line at 3.5 THz based on a superconducting HEB mixer and a distributed feedback quantum cascade laser / W. Zhang [et al.] // Proc. 19-th Int. Symp. on Space Terahertz Technology. Groningen, 2008.
112. Полупроводниковая сверхрешетка – твердотельный терагерцовый гетеродинный источник для электронно-разогревного NbN-смесителя / И. В. Пентин [и др.] // Журн. технической физики. 2012. Т. 82, Вып. 7. С. 75-78.
113. Ткаченко В.В., Ижко Н.С., Угрин М.И. Арсенид-галлиевые диоды на кристаллодержателе для детекторов 5- и 8-мм диапазонов длин волн // Техника и приборы СВЧ. 2008. № 1. С. 50-51.
114. InPbased heterodimensional Schottky diode for terahertz detection / R. Wen [et al.] // J. of Semiconductors. 2012. Vol. 33, № 10. P. 104001 (1-4).
115. THz Materials. URL: [http://www.tydexoptics.com/products/thz\\_optics/thz\\_materials/](http://www.tydexoptics.com/products/thz_optics/thz_materials/) (дата обращения: 22.11.2020)
116. Fraser HollowHCore periodic bandgap flexible dielectric waveguide for LowHLoss THz signal transmission / H. S. Peter [et al.] // Proceedings of the JPL NTR. 2004. Vol. 13. P. 41299

117. Design of a Low Loss MetalloHDielectric EBG waveguide at submillimeter wavelengths / L. Nuria [et al.] // IEEE Microwave and wireless components letters. 2009. Vol. 19, № 7. P. 437-439.
118. Terahertz dielectric waveguides / S. Atakaramians [et al.] // Advanced optics and Photonics. 2013. Vol. 5. P.169-215.
119. Выбор нелинейных оптических и полупроводниковых преобразователей фемтосекундного импульса лазерного излучения в терагерцовый диапазон / М. М. Назаров [и др.] // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2009. Т. 52, № 8. С. 595-606.
120. Crystals of  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  system: synthesis, structure, properties, and application / D. D. Salimgareev [et al.] // Mater. Today Communications. 2019. Vol. 20. P. 100551.
121. Structure modeling and growing  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  crystals for infrared fiber optics / A. Korsakov [et al.] // Journal of Crystal Growth. 2014. Vol. 386. P. 94-99.
122. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Салимгареев Д.Д. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика : учебник. Екатеринбург : УМЦ УПИ. 2015. 215 с.
123. Hassani A., Dupuis A., Skorobogatiy M. Low loss porous terahertz fibers containing multiple subwavelength holes // Applied physics letters. 2008. Vol. 92. P. 071101.
124. Сапфировый терагерцовый фотонно-кристаллический волновод : пат. RU 2601770 С1 Рос. Федерация : G02B6/00 / Курлов В. Н., Шикунова И. А., Зайцев К. И., Юрченко С. О., Карасик В. Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). №2015146534/28; заявл. 28.10.15; опубл. 10.11.2016.
125. Terahertz dielectric waveguides / A. Shaghi [et al.] // Advantages in Optics and Photonic. 2013. Vol. 5, № 2. P.169-215.

### ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА: КРИСТАЛЛЫ, СТЕКЛА, ИК-СВЕТОВОДЫ

#### 2.1. Классификация ИК-материалов

В последнее десятилетие бурное развитие волоконной оптики в основном связано с кварцевыми волокнами, в которых были достигнуты в 1979 г. максимально низкие оптические потери на длине волны 1,55 мкм [1, 2]. Однако их недостатком является малый диапазон пропускания от 0,2 до 2,0 мкм, охватывающий ультрафиолетовую, видимую и ближнюю ИК-области. Тогда как в настоящее время большую информационную емкость имеет электромагнитное излучение с большей длиной волны, например, излучение CO<sub>2</sub>-лазера (10,6 мкм). На сегодняшний день существует ряд стеклообразных и кристаллических материалов, перспективных для изготовления волоконных световодов среднего ИК-диапазона, а именно халькогенидные и фтороцирконатные – фторгафниевого (флюоридные) стекла [3–13], кристаллы галогенидов металлов – твердые растворы галогенидов серебра системы AgCl – AgBr и галогениды одновалентного таллия системы TlBr – TlI (КРС-5) [3, 14–16]. Следует отметить, что стеклянные волокна обладают относительно большими оптическими потерями на длине волны CO<sub>2</sub>-лазера и летучестью при их эксплуатации и хранении. Хотя данный материал хорошо зарекомендовал себя на более коротких длинах волн (от 2,0 до 5,0 мкм) [1]. На рис. 2.1 приведены спектры пропускания различных материалов, применяемых для решения оптических задач [17–20]. Наиболее широкие окна пропускания характерны для халькогенидов и особенно галогенидов металлов, среди которых максимальной шириной спектра прозрачности обладают йодиды щелочных металлов и твердые растворы на основе галогенидов металлов. Несомненно, спектральное пропускание является важным фактором при выборе материалов для лазерной техники и медицины, фотоники, оптоэлектроники, ИК волоконной и нелинейной оптики. Однако необходимо также обратить внимание на возможность изготовления оптического волокна методом экструзии, т. е. востребованы пластичные и негигроскопичные материалы при технологичности и экологичности

их изготовления, устойчивые к внешним условиям и многим другим факторам.

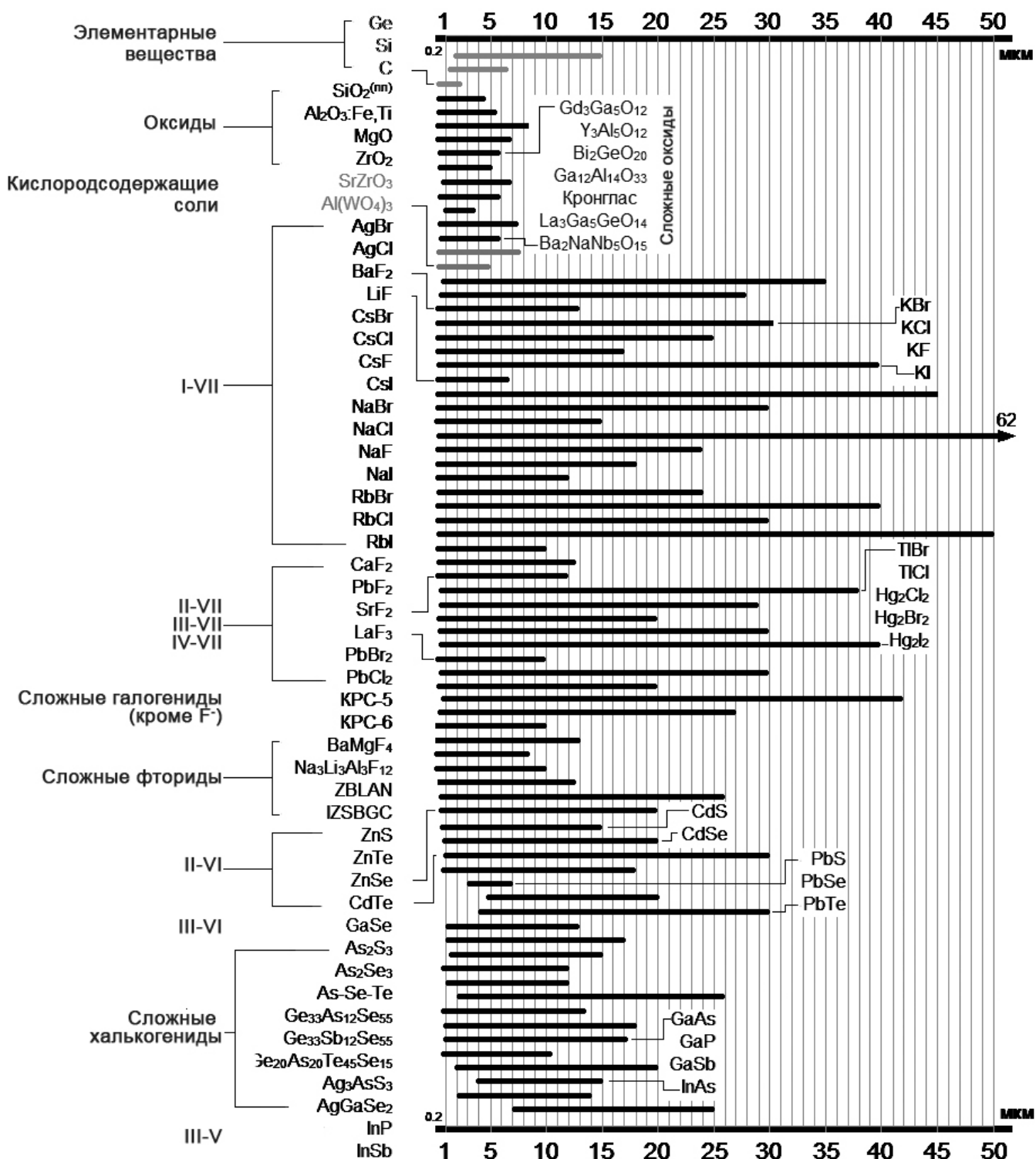


Рис. 2.1. Области спектрального пропускания от УФ до среднего ИК диапазона известных кристаллических и стеклянных материалов, применяемых в оптике. В круглых скобках указана толщина исследованного образца в мм [17–20]



## 2.2. Отечественные разработки нового класса кристаллических оптических материалов

В 1981 г. на Пышминском опытном заводе «Гиредмет», ныне «Уралредмет» (г. Верхняя Пышма, Свердловская область), по просьбе нобелевского лауреата А. М. Прохорова, академиков Российской академии наук (РАН) Е. М. Дианова и Г. Т. Петровского впервые были получены высокочистые кристаллы  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и твердые растворы системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , из которых методом экструзии в Институте общей физики РАН и Государственном оптическом институте имени С. И. Вавилова получали мировой новизны гибкие световоды с уникальными свойствами для среднего ИК диапазона спектра. Одновременно с этим под руководством Л. В. Жуковой и главного инженера завода Ф. Н. Козлова впервые в СССР были разработаны технологии синтеза и организован промышленный выпуск указанных кристаллов.

В настоящее время из кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  в Научном центре волоконной оптики РАН изготавливают световоды. За рубежом данной тематикой в течение многих лет занимаются в Тель-Авивском университете под руководством А. Катцира. Немецкие фирмы *CeramOptec GmbH* и *Art Photonics GmbH* выпускают волоконно-оптическую продукцию на основе галогенидсеребряных световодов для различных областей науки и техники, в том числе для биотехнологий и лазерной медицины.

Недостатком галогенидсеребряных световодов является эффект старения, связанный с фоточувствительностью, а также они неприменимы в условиях повышенной радиации. Тем не менее твердые растворы системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , прозрачные от 0,4 до 30,0 мкм, являются единственными нетоксичными, негигроскопичными и пластичными кристаллами, предназначенными в основном для получения поликристаллических ИК-волокон.

Аналогичными свойствами обладают кристаллы системы  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} - \text{KPC-5}$ ). Но световоды на их основе со временем разрушаются вследствие рекристаллизации, что исключает их использование в ИК-волоконной оптике, несмотря на радиационную стойкость и прозрачность кристаллов в спектральном диапазоне от 0,4 до 45,0 мкм.

Необходимость расширения рабочего спектрального диапазона световодов от ближней ИК-области (0,8–2,0 мкм), где применяются кварцевые волокна, до средней и даже дальней ИК-области

(до 100,0 мкм) обосновывает поиск новых оптических материалов, разработку технологий их синтеза, исследование структуры, свойств и областей применения. Поэтому актуальной задачей является разработка радиационностойких, негигроскопичных и пластичных кристаллов для изготовления световодов среднего ИК диапазона.

В связи с этим представляло интерес исследовать четырехкомпонентную систему  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ , в частности ее квазибинарные сечения  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , а также повторно изучить диаграмму плавкости системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ . Данный выбор был обоснован схожими физико-химическими свойствами фазовых диаграмм плавкости систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и  $\text{TlBr} - \text{TlI}$ , в которых образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения и плавящихся при более низкой температуре (412 и 419 °C), чем исходные компоненты. Установлена область образования твердых растворов замещения, в которой при комнатной температуре существуют устойчивые твердые растворы [15, 21–24]. Световоды, получаемые из кристаллов на основе твердых растворов  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , пропускают излучение в диапазоне 2,0–25,0 мкм. Данное свойство позволяет проводить аналитический контроль состава неорганических и органических объектов (рефлектирующих от 3,0 до 25,0 мкм) в реальном времени, что выгодно отличает нанополикристаллические ИК световоды указанной системы от широко используемых кварцевых волокон, работающих в диапазоне от 0,2 до 2,0–2,5 мкм, а также халькогенидных и фторидных волокон с пределом диапазона пропускания 8,0–10,0 мкм. Ключевые этапы производства кристаллов, оптических изделий, ИК световодов и области применения представлены в главе 3.

### **2.3. Кристаллы на основе твердых растворов системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , $\text{TlCl} - \text{TlBr}$ , $\text{TlBr} - \text{TlI}$ и их физико-химические свойства**

В двойных системах галогенидов серебра образуются твердые растворы различной степени протяженности: от непрерывных твердых растворов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  до ограниченных в системах  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  и  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  [25]. Ограничение растворимости в первую очередь связано с различием кристаллического строения иодида серебра, с одной стороны, хлорида и бромида серебра – с другой (табл. 2.1).

Таблица 2.1

## Физико-химические характеристики галогенидов серебра [29–32]

Характеристика	AgF	AgCl	AgBr	AgI
$R_{\text{Ag-г}}, \text{\AA}$	2,46	2,77	2,88	2,81; 2,99
Энергия кристаллической решетки $L$ , 298 кДж / моль	951,00	902,00	887,00	886,00
Мольная теплота образования $\Delta_f h^\circ$ (298 К), кДж / моль	– 204,60	– 127,07	– 100,37	– 61,84
$\Delta_f g^\circ$ (298 К), кДж / моль	–	– 109,80	– 96,90	– 66,19
$s^\circ$ (298 К), Дж / (моль · К)	–	96,11	107,10	114,20
$c_p^\circ$ (298 К), Дж / (моль · К)	–	50,80	52,38	54,43
Растворимость, (353К) моль / л (298 К)	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$ $4,40 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-7}$ $1,30 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-9}$ $1,40 \cdot 10^{-7}$
Энергия диссоциации $D$ , кДж / моль	356,00	313,70	292,00	234,00
Энергия сублимации $\Delta_s h$ , кДж / моль	214,00	234,30	197,10	153,10
Произведение растворимости, 298 К, $[C_k] = \text{моль / л}$	–	$1,73 \cdot 10^{-10}$	$4,80 \cdot 10^{-13}$	$8,10 \cdot 10^{-17}$
Электропроводность $\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	–	$2,40 \cdot 10^{-9}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$
Твердость $H$ , кг / мм <sup>2</sup>	–	45,00	45,00	2,00
Коэффициент сжимаемости $\beta \cdot 10^{-6}$ , атм <sup>–1</sup>	–	2,20	2,40	4,00
Коэффициент теплового расширения $\alpha$ , град <sup>–1</sup>	–	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$ $7,8 \cdot 10^{-5}(\alpha)$ $- 5 \cdot 10^{-6}(\beta)$
Степень ионности связи $\varepsilon$ : – по Фимипсу; – по Сцигети; – по методу ЭО	0,89 0,89 0,76	0,86 0,71 0,68	0,85 0,67 0,65	0,77 0,61 0,62
Радиусы галогенид-ионов, $\text{\AA}$	1,33	1,81	1,95	2,16
Теплота плавления $\Delta_{\text{пл}} h^0$ , кДж/моль	–	13,21	9,11	9,41

При кристаллизации расплавов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов. Диаграмма плавкости этой системы имеет точку минимума (рис. 2.2). Твердый раствор, кристаллизующийся при минимальной температуре  $412^\circ\text{C}$ , содержит 25 мол. %  $\text{AgCl}$  и 75 мол. %  $\text{AgBr}$  [15].

В системе  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  (рис. 2.3) растворимость иодида серебра в бромиде серебра составляет 17–19 мол. % при  $127^\circ\text{C}$ , а при  $369^\circ\text{C}$  она возрастает до 23 мол. %. Наличие эндоэффектов полиморфного превращения твердых растворов на основе  $\beta\text{-AgI}$  в образцах, содержащих 20–50 мол. %  $\text{AgI}$ , указывает на распад метастабильных твердых растворов, описанных в работе [26]. На рис. 2.3 область существования метастабильных твердых растворов  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ , по данным авторов [27], нанесена пунктиром. Эти твердые растворы могут быть получены осаждением из водных растворов при температуре не более  $110^\circ\text{C}$ . Максимальная растворимость бромида серебра в  $\alpha\text{-AgI}$  равна 26 мол. % при  $369^\circ\text{C}$ . Эвтектика системы плавится при  $369^\circ\text{C}$  и содержит 24–26 мол. %  $\text{AgI}$  [22].

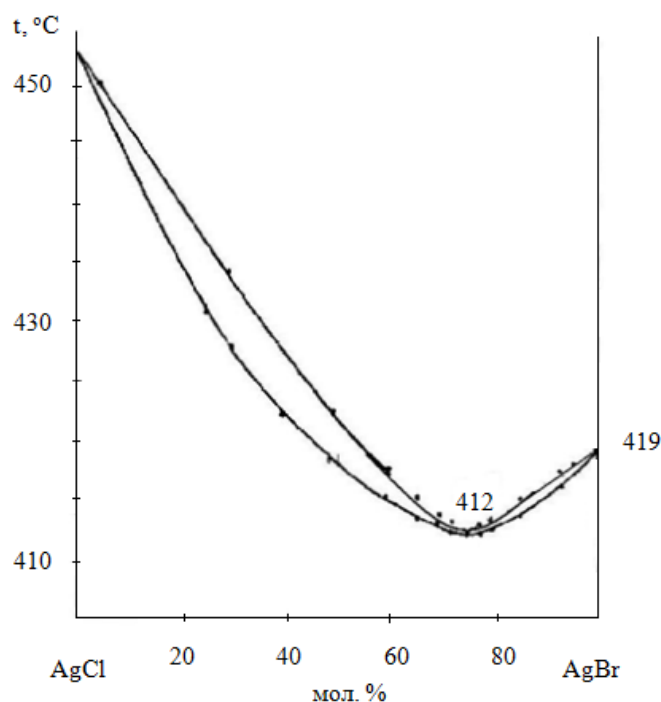


Рис. 2.2. Диаграмма состояния системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  [15]

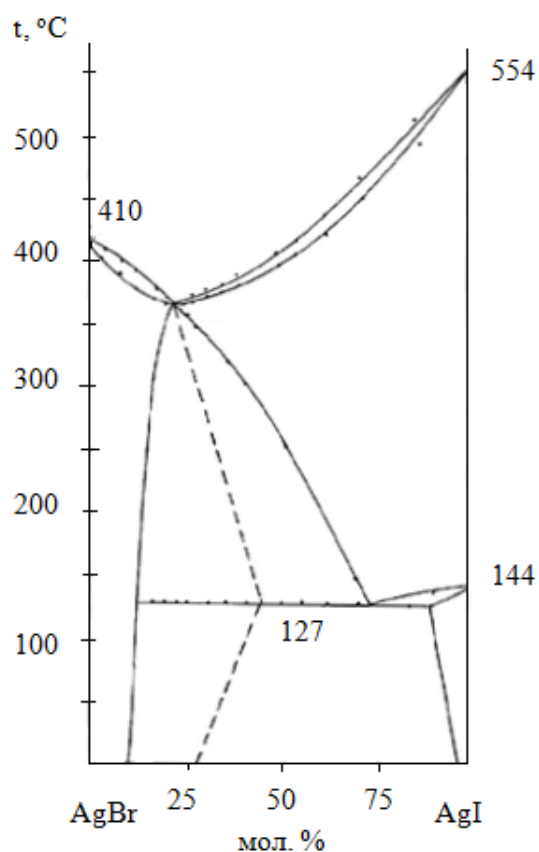


Рис. 2.3. Диаграмма состояния системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  по данным [22]

Эвтектика системы  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  (рис. 2.4) содержит 54 мол. %  $\text{AgI}$  при температуре плавления  $259^\circ\text{C}$  [22]. Если найденная граница твердых растворов на основе  $\text{AgI}$  при  $130^\circ\text{C}$  практически совпадает с данными рис. 2.5 [28], то максимальная растворимость  $\text{AgCl}$  в  $\alpha\text{-AgI}$  при  $259^\circ\text{C}$  в три раза превышает протяженность области гомогенности и составляет 35 мол. %.

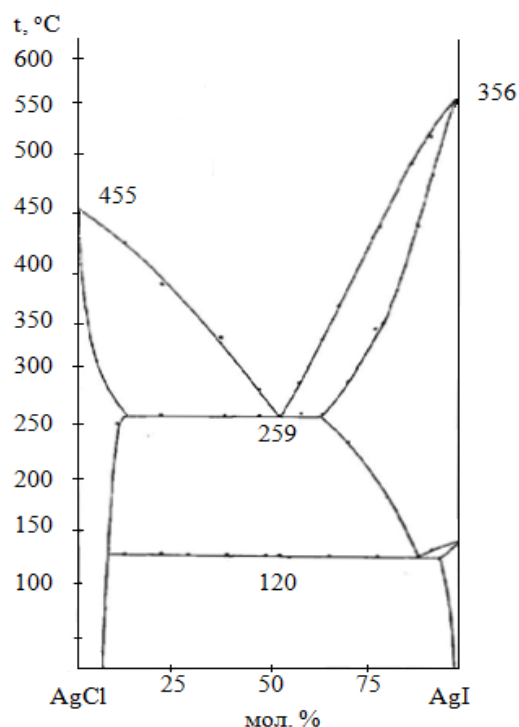


Рис. 2.4. Диаграмма состояния системы  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  по данным [22]

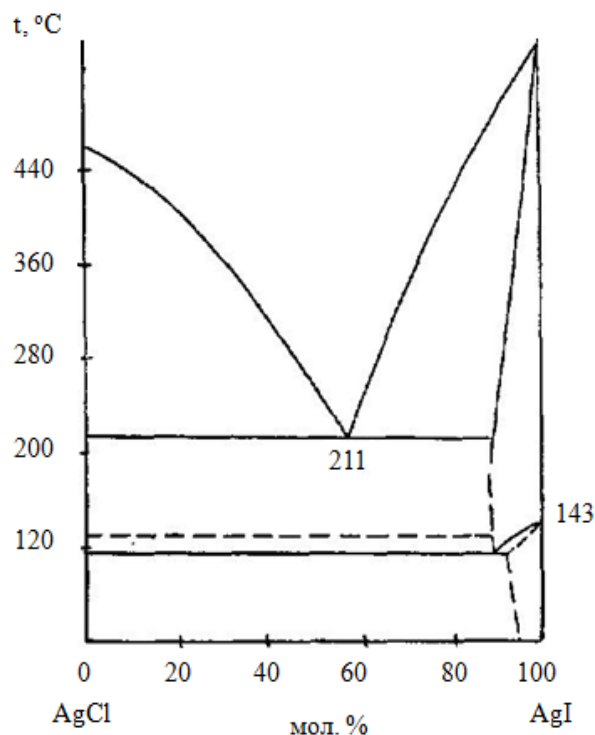


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  [28]

Область твердых растворов на основе  $\text{AgCl}$  при  $130^\circ\text{C}$  не превышает 6–8 мол. %. На термограмме образца 91 мол. %  $\text{AgCl} - 9$  мол. %  $\text{AgI}$  присутствует термоэффект фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha \text{AgI}_x\text{Cl}_{1-x}$  при  $130^\circ\text{C}$ , который отсутствует на термограммах образцов с меньшим содержанием  $\text{AgI}$ . С повышением температуры растворимость  $\text{AgI}$  в  $\text{AgCl}$  возрастает, при  $259^\circ\text{C}$  равна 9–10 мол. % [22].

## 2.4. Диаграммы состояния систем на основе галогенидов одновалентного таллия $\text{TlCl} - \text{TlBr}$ и $\text{TlBr} - \text{TlI}$

В 1941 г. лабораторией фирмы *Carl Zeiss* впервые были получены кристаллы твердых растворов систем  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$  и  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  под руководством А. Смакулы и Р. Коопса. Данные кристаллы получили фирменное название «*Kristalle aus dem Smelzfluss*». Полученные материалы перспективны для использования в ИК-технике [29, 33–35]. Годы спустя российскими учеными были проведены исследования по термодинамическому изучению данных диаграмм (рис. 2.6 и 2.7) [36–38]. Исследования проводилась с учетом физико-химических свойств индивидуальных галогенидов одновалентного таллия (табл. 2.2) [39].

Таблица 2.2

Физико-химические характеристики галогенидов  
одновалентного таллия [29, 35, 40–43]

Характеристика	$\text{TlCl}$ (белый)	$\text{TlBr}$ (светло-желтый)	$\text{TlI}$ (ярко-желтый)
Сингония и пространственная группа при 25 °С	Кубическая $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$		Ромбическая
Постоянная решетки, Å	3,84	3,98	4,21
Степень ионизации связи	0,68	0,61	0,58
Плотность, г / см <sup>3</sup>	7,00	7,50 (17 °С)	7,09 (100 °С)
Мольная теплота образования $\Delta_f h^\circ$ (кДж / моль)	–204,78	–172,22	–124,15
Мольная теплота плавления $\Delta_{пл} h^\circ$ (кДж / моль)	16,72	15,05	11,29
Температура плавления, К	703,00	733,00	713,00
Температура кипения, К	779,00	1088,00	1096,00
Произведение растворимости (моль / л) при 298 К	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$6,30 \cdot 10^{-8}$

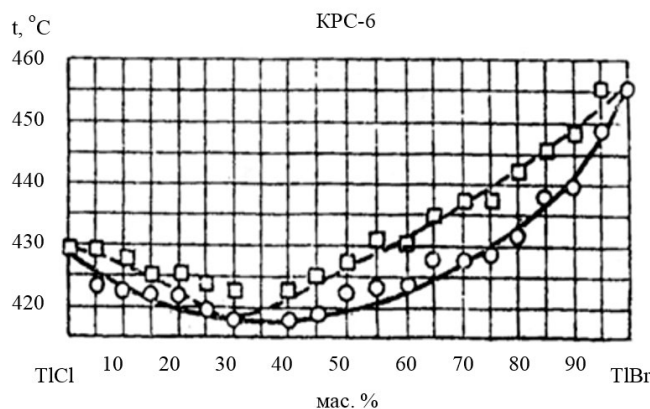


Рис. 2.6. Диаграмма состояния системы  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$  [37]

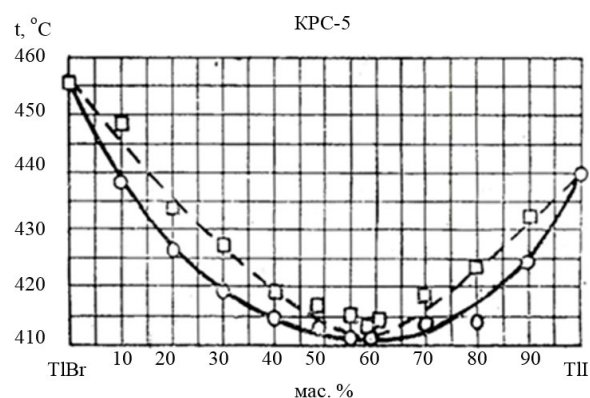


Рис. 2.7. Диаграмма состояния системы  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  [37]

### *Система $\text{TlCl} - \text{TlBr}$*

Как видно из рис. 2.6, диаграмма состояния системы характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. На диаграмме наблюдается область с минимальной температурой плавления (изменяется от 418 до 420 °C) для составов от 25 до 45 мас. % (от 22 до 41 мол. %)  $\text{TlBr}$  в  $\text{TlCl}$ , причем температуры солидуса и ликвидуса очень близки. Данный факт свидетельствует о наличии в системе точки минимума. Авторами [37] было установлено, что состав точки минимума приблизительно соответствует 30 мас. % (27 мол. %)  $\text{TlBr}$  при температуре плавления 418 °C. Полученные результаты подтверждают мнение авторов [37] о том, что система  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$  относится к системам твердых растворов с неявно выраженным минимумом температуры плавления.

### *Система $\text{TlBr} - \text{TlI}$*

Как видно из рис. 2.7, система, как и система  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$ , также характеризуется неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии. Однако для этой системы удалось довольно точно установить состав точки минимума – 42 мас. % (46 мол. %)  $\text{TlBr}$  и 58 мас. % (54 мол. %)  $\text{TlI}$  при минимальной температуре плавления 411,7 °C [37]. Полученные результаты состава точки минимума довольно точно согласуются с данными А. Смакулы [33, 34].

Начиная с шестидесятых годов двадцатого века многие научные группы занимались изучением различных свойств кристаллов КРС-5. Однако у разных авторов состав кристаллов отличается на несколько мол. %. В табл. 2.3 представлены составы кристаллов твердых растворов КРС-5. Для исследования диаграммы плавкости системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  были использованы кристаллы КРС-5, полученные

на Пышминском опытном заводе «Гиредмет», в настоящее время – АО «Уралредмет» (Свердловская область, город Верхняя Пышма), поскольку опыт работы предприятия убеждает в достоверности состава КРС-5 в мас. %:  $\text{TlBr}$  – 42 и  $\text{TlI}$  – 58 (в мол. %:  $\text{TlBr}$  – 46 и  $\text{TlI}$  – 54), имеющих минимальную температуру плавления 684,7 К. Этот состав также подтвержден авторами работ [44–49].

В настоящее время на базе рассмотренных выше диаграмм плавкости наиболее широкое применение нашли монокристаллы  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  (КРС-5),  $\text{TlCl}_{0,37}\text{Br}_{0,63}$  (КРС-6),  $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$  (КРС-11) и  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  (КРС-13). Основные свойства этих кристаллов представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.3

Сравнение составов и температур точек минимума на Т-х диаграмме  $\text{TlBr}$  –  $\text{TlI}$ , по данным авторов [29, 35–37, 50–53]

Авторы	Состав точки минимума				Температура точки минимума, К
	TlBr		TlI		
	% мол.	% по массе	% мол.	% по массе	
К. Моенкемейер	42,0	38,0	58,0	62,0	683,0
Р. Купс	44,0	40,0	56,0	60,0	683,0
Ф.П.Платонов, Т.П.Шитт	45,0	—	55,0	—	693,0
А.Смакула	45,7	42,0	54,3	58,0	686,9
М.А.Ольская и др.	45,7	42,0	54,3	58,0	684,7
<i>Hettner and Leisegang</i>	44,0	40,0	56,0	60,0	683,0
<i>Tilton et al.</i>	41,7	—	58,3	—	683,0
<i>Rodney and Malitson</i>	45,7	42,0	54,3	58,0	684,5

Таблица 2.4

Основные свойства кристаллов галогенидов серебра и таллия [54]

Характеристика	КРС-5	КРС-6	КРС-11	КРС-13
1	2	3	4	5
Область пропускания, мкм	От 0,56 до 52,00	От 0,42 до 40,00	От 0,42 до 25,00	От 0,43 до 25,00



Показатель преломления, $\lambda = 0,63 - 10,6$ мкм	От 2,57 до 2,37	От 2,33 до 2,17	От 2,02 до 1,91	От 2,20 до 2,12
Коэффициент объемного поглощения лазерного излучения ( $\lambda = 5 - 6$ и $10,6$ мкм), $\text{см}^{-1}$	$1 - 5 \cdot 10^{-4}$	$1 - 5 \cdot 10^{-4}$	Не более $1 - 3 \cdot 10^{-4}$	Не более $1 - 3 \cdot 10^{-4}$
Плотность ( $20 - 25$ °C), г / $\text{см}^3$	7,37	7,19	5,96	6,21
Температура плавления, °C	412,0	424,0	420,0	412,0

Окончание табл. 2.4

1	2	3	4	5
Микротвердость по Кнуппу, кг / $\text{мм}^2$	40,20	30,00	17,00	17,00
Растворимость, г / л	0,50	3,20	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$

## **2.5. Кристаллы на основе твердых растворов систем AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> и AgBr – TlI. Структурные характеристики базовых компонентов концентрационного тетраэдра Ag – Br – Tl – I**

В данном разделе рассмотрено сечение системы AgBr – AgI – TlI – TlBr концентрационного тетраэдра четырехкомпонентной системы Ag – Br – Tl – I. Данному сечению принадлежат исследуемые политермические разрезы изученных систем AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> и AgBr – TlI.

С увеличением числа компонентов сложность системы резко возрастает. В основу построения двойных систем положена ось концентраций, концы которой представляют собой чистые компоненты. Тройная система при постоянном давлении отображается равносторонним (концентрационным) треугольником, любая точка которого, расположенная внутри его, изображает состав тройного сплава, а вершины углов – чистые компоненты [55].

Фазовые диаграммы систем AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> характеризуются наличием четырех компонентов: Ag, Br, Tl и I (табл. 2.5).

Для их изображения используется метод, предложенный русским кристаллографом Е. С. Федоровым [55, 56]. Данный метод заключается в представлении фазовых соотношений в четырехкомпонентной системе с использованием равностороннего тетраэдра («концентрационного тетраэдра»), все ребра которого имеют равную длину, а все грани – равносторонние треугольники (рис. 2.8). Углы (вершины) тетраэдра изображают чистые компоненты системы Ag, Br, Tl и I, ребра – двойные  $\text{Ag} - \text{Tl}$ ,  $\text{Ag} - \text{Br}$ ,  $\text{Ag} - \text{I}$ ,  $\text{Br} - \text{I}$ ,  $\text{Tl} - \text{I}$ ,  $\text{Tl} - \text{Br}$ , а грани – тройные подсистемы  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{I}$ ,  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{I}$ ,  $\text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ ,  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br}$  [9]. Таким образом, фигуративные точки двойных систем будут находиться на ребрах тетраэдра, тройных – на гранях и четверных – внутри тетраэдра. Данный метод можно применить на любую систему из  $m$  компонентов, используя для этого  $(m - 1)$ -мерный полиэдр.

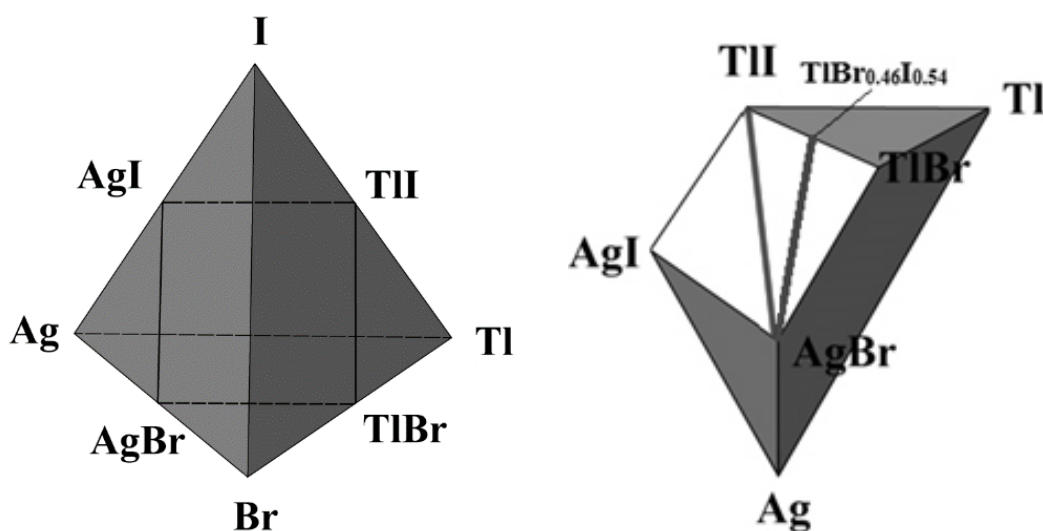


Рис. 2.8. Концентрационный тетраэдр четырехкомпонентной системы  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$  с сечением  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$

Однако графический анализ данного концентрационного тетраэдра является достаточно сложной задачей, а изображение более многомерных фигур с независимыми компонентами просто невозможно в трехмерном пространстве [57]. Поэтому в зависимости от условий, цели или приема исследования целесообразнее рассмотреть требуемый разрез концентрационного тетраэдра, который проводится параллельно либо граням тетраэдра, либо его перекрещивающимся ребрам.

Для изучения диаграмм,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  необходимо рассмотреть изотермическое сечение тетраэдра  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$  (рис. 2.8), проведенное параллельно ребрам  $\text{Br} - \text{I}$  и  $\text{Ag} - \text{Tl}$  и пересекающее все четыре его грани. Это сечение

представляет собой квадрат, поскольку оно проведено через середины ребер концентрационного тетраэдра [58–60]. Данное сечение состоит из четырех компонентов: AgBr, AgI, TlI и TlBr. Основные структурные свойства данных элементов приведены в табл. 2.6 и 2.7.

Ранее авторами работ [21, 61–66] были проведены исследования диаграмм плавкости систем AgBr – AgI, TlI – AgI, TlBr – TlI и TlBr – AgBr (рис. 2.9), принадлежащих тройным системам Ag – Br – I, Ag – Tl – I, Tl – Br – I, Ag – Tl – Br, которые также являются сторонами сечения AgBr – AgI – TlI – TlBr. Изучаемые диаграммы систем AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> являются политермическими разрезами данного сечения (рис. 2.9).

Таблица 2.5  
Структурные параметры базовых компонентов концентрационного тетраэдра Ag – Br – Tl – I [59, 60, 67]

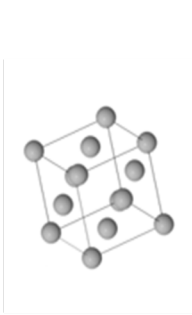
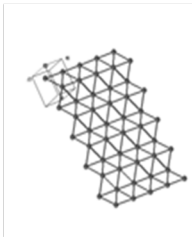
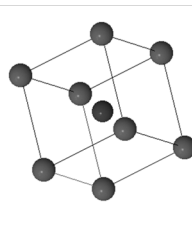

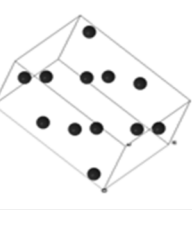
Базовый компонент	Ag [68]	Tl (I) [69]		Br [69]	I [69]
Модель кристаллической решетки					
Структура кристаллической решетки	Кубическая гранецентрированная	Гексагональная < 234 °C	Кубическая объемно-центрированная > 234 °C	Орторомбическая	Орторомбическая
Температура плавления °C	960,8	304,0		-7,2 (кипение 58,6)	113,5
Параметры кристаллической решетки	$a = 4,086 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$	$a = 3,456 \text{ \AA}$ $b = 3,456 \text{ \AA}$ $c = 5,525 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 120,0^\circ$	$a = 3,882 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$	$a = 6,67 \text{ \AA}$ $b = 8,72 \text{ \AA}$ $c = 4,48 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 90,0^\circ$	$a = 7,2701 \text{ \AA}$ $b = 9,7934 \text{ \AA}$ $c = 4,7900 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 90,0^\circ$
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	68,22	57,15	58,50	260,57	341,04
Пространственная группа симметрии <i>Hermann-Mauguin</i>	<i>Fm3m</i>	<i>P63/mmc</i>	<i>Im3m</i>	<i>Bmab (Cmca)</i>	<i>Bmab (Cmca)</i>

Таблица 2.6

Структурные характеристики бромида и иодида серебра [67]

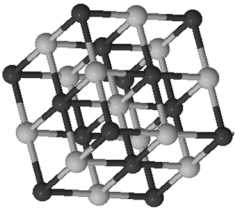
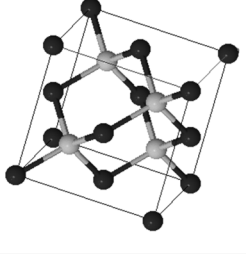
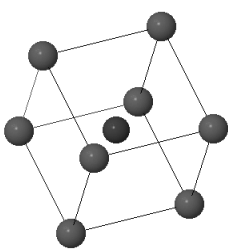
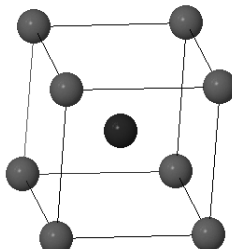
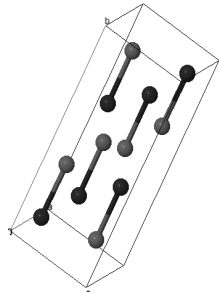
Компонент	AgBr [70]		AgI [71-73]	
Модель кристаллической решетки				
Структура кристаллической решетки	Кубическая гранецентрированная		Гексагональная < 147 °C	Кубическая < 147 °C
Температура плавления °C	419,0		558,0	
Параметры кристаллической решетки	$a = 5,7403 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$		$a = 4,599 \text{ \AA}$ $b = 4,599 \text{ \AA}$ $c = 7,524 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 120,0^\circ$	$a = 6,4991 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	189,149		137,810	274,510
Пространственная группа симметрии <i>Hermann-Mauguin</i>	$Fm\bar{3}m$		$P6_3mc$	$F4_3m$
				$Im\bar{3}m$

Таблица 2.7

## Структурные характеристики бромида и иодида таллия [67, 69]

Компонент	TlBr	TlI	
Модель кристаллической решетки			
Структура кристаллической решетки	Кубическая	Кубическая > 178 °C	Ромбическая < 178 °C
Температура плавления °C	460,0	441,6	
Параметры кристаллической решетки	$a = 3,97\text{\AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$	$a = 4,198\text{\AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$	$a = 4,582\text{\AA}$ $b = 12,920\text{\AA}$ $c = 5,251\text{\AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	62,571	73,980	310,850
Пространственная группа симметрии <i>Hermann-Mauguin</i>	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Cmcm$

При изучении фазовых диаграмм AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> необходимо учитывать, что все четыре диаграммы плавкости, принадлежащие сечению AgBr – AgI – TlI – TlBr (рис. 2.9), будут оказывать существенное влияние на химический и фазовый состав данных систем.

Бромид серебра – кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 419 °C. В природе находится в виде минерала бромаргирита. Данное вещество разлагается под действием света на отдельные его элементы: бром и серебро. При комнатной температуре

данное вещество находится в кубической гранцентрированной модификации со структурным типом NaCl. При температуре 259 °С переходит в ромбическую модификацию (табл. 2.6) [74].

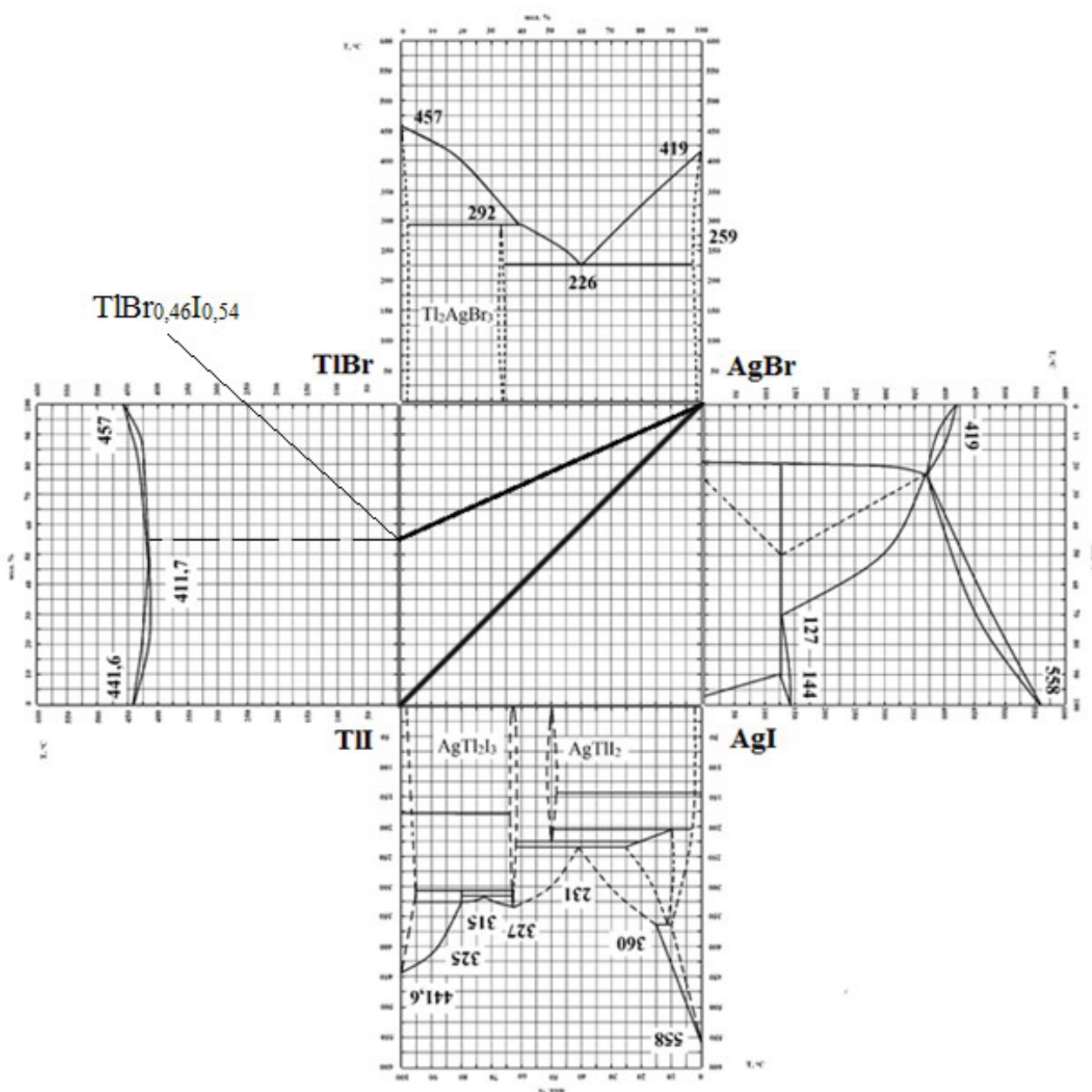


Рис. 2.9. Изотермическое сечение AgBr – AgI – TlI – TlBr и принадлежащие ему диаграммы плавкости систем AgBr – AgI, TlI – AgI, TlBr – TlI, TlBr – AgBr

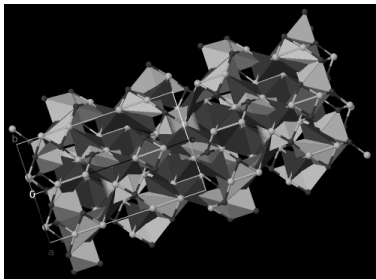
Йодид серебра – соединение желтого цвета с температурой плавления 555 °С. В природе встречается в виде минерала йодаргирита. Йодид серебра, аналогично AgBr, разлагается под действием солнечного света на йод и серебро. При комнатной температуре вещество нахо-

дится в двух фазах: стабильной  $\beta$  – фазе со структурой вюрцита и метастабильной  $\gamma$  – фазе со структурой сфалерита. При температуре более 146 °С обе эти фазы переходят в кубическую объемно-центрированную  $\alpha$ -модификацию (табл. 2.6) [29, 30, 40, 61, 75–77].

Помимо описанных выше в базе данных [78] можно найти соединения  $\text{Ag}_2\text{Br}_3$  и  $\text{AgI}_2$ . Структурные свойства этих соединений представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Структурные характеристики соединений  $\text{Ag}_2\text{Br}_3$  и  $\text{AgI}_2$  [78]

Компонент	$\text{Ag}_2\text{Br}_3$	$\text{AgI}_2$
Модель кристаллической решетки		
Структура кристаллической решетки	Тригональная	Тетрагональная
Температура плавления °С	—	—
Параметры кристаллической решетки	$a = 7,025\text{\AA}$ $b = 7,025\text{\AA}$ $c = 7,589\text{\AA}$ $\alpha = 117,571^\circ$ $\beta = 62,429^\circ$ $\gamma = 120,000^\circ$	$a = 8,782\text{\AA}$ $b = 6,355\text{\AA}$ $c = 4,286\text{\AA}$ $\alpha = 90,004^\circ$ $\beta = 60,790^\circ$ $\gamma = 43,648^\circ$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	274,181	116,721
Пространственная группа симметрии <i>Hermann-Mauguin</i>	$R\bar{3}c$	$P4m2$



Бромид таллия (I) – светло-желтые кристаллы кубической модификации с температурой плавления 460 °С (табл. 2.7). Также существует бромид таллия (III), образующий кристаллы желтого цвета. Бромид трехвалентного таллия может содержать димеры  $Tl_2Br_5$  и при температуре 47 °С переходит в бромид таллия (I) с выделением  $Br_2$ . Несмотря на то, что примеры чистого двухвалентного бромида таллия отсутствуют, он может встречаться в изоструктурной форме в некоторых минералах, таких как шеелит  $CaWO_4$ . В табл. 2.9 приведены известные по литературным данным кристаллографические характеристики  $TlBr_2$ ,  $Tl_2Br_3$  и  $Tl_3Br$  [78].

Иодид таллия – жёлтые кристаллы ромбической сингонии ( $\alpha$ -TII), которые в результате полиморфного превращения принимают кубическую форму и становятся красными ( $\beta$ -TII) при температуре выше 178 °С (табл. 2.7). Диаграмма системы Tl – I включает три соединения TII,  $Tl_3I_4$ ,  $TII_3$  [78], которые плавятся инконгруэнтно при температурах 441,6, 260,0 и 129,0 °С, соответственно (табл. 2.7 и 2.9).

Как уже говорилось ранее, сечению  $AgBr - AgI - TII - TlBr$  принадлежат четыре диаграммы плавкости  $AgBr - AgI$ ,  $TII - AgI$ ,  $TlBr - TII$ ,  $TlBr - AgBr$  (рис. 2.9). В литературе наиболее подробно освещена T-x-диаграмма  $TII - AgI$  [62, 63], которая характеризуется перетектическим и эвтектическим равновесиями, а также наличием устойчивых химических соединений  $TlAgI_2$  и  $Tl_2AgI_3$ . Эти соединения плавятся инконгруэнтно и конгруэнтно при температурах 225 и 327 °С соответственно, а эвтектические превращения происходят при температурах 317 и 231 °С. Кроме того,  $TlAgI_2$  и  $Tl_2AgI_3$  способствуют образованию соединения  $Tl_3AgI_5$ , которое принадлежит трехкомпонентной системе  $AgI - TII - I$ , подробно изученной авторами работ [62, 63]. Кристаллографические характеристики вышеуказанных химических соединений представлены в табл. 2.10.

Политермическое сечение  $AgBr - TlBr$  имеет перетектическое превращение при температуре 292 °С, которое соответствует началу кристаллизации соединения  $Tl_2AgBr_3$ , и эвтектическое превращение при температуре 226 °С (рис. 2.9) [64].

Таблица 2.9

Структурные характеристики соединений Tl – Br и Tl – I [78]

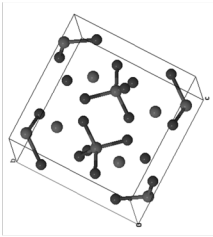
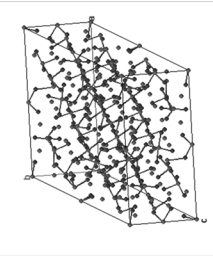
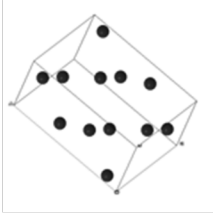
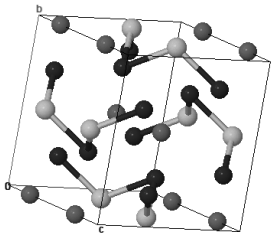
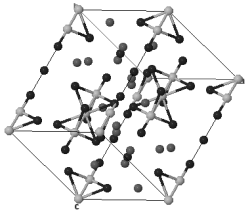
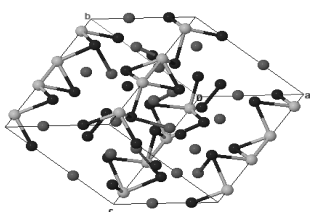
Компонент	TlBr <sub>2</sub>	Tl <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	Tl <sub>3</sub> Br	Tl <sub>3</sub> Br	TlI <sub>3</sub>
Модель кристаллической решетки			–	–	
Структура кристаллической решетки	Орторомбическая	Моноклинная	Тетрагональная	Гексагональная	Орторомбическая
Температура плавления, °C	–	–	–	–	129,0
Параметры кристаллической решетки	$a = 8,020 \text{ \AA}$ $b = 10,350 \text{ \AA}$ $c = 10,450 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$	$a = 15,311 \text{ \AA}$ $b = 15,417 \text{ \AA}$ $c = 27,375 \text{ \AA}$ $\alpha = 106,098^\circ$ $\beta = 90,000^\circ$ $\gamma = 119,774^\circ$	$a = 6,729 \text{ \AA}$ $b = 6,729 \text{ \AA}$ $c = 6,729 \text{ \AA}$ $\alpha = 138,460^\circ$ $\beta = 138,460^\circ$ $\gamma = 60,199^\circ$	$a = 6,979 \text{ \AA}$ $b = 6,979 \text{ \AA}$ $c = 6,270 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,000^\circ$ $\beta = 90,000^\circ$ $\gamma = 120,002^\circ$	$a = 6,419 \text{ \AA}$ $b = 9,436 \text{ \AA}$ $c = 10,599 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	867,423	5314,815	132,616	264,453	867,420
Пространственная группа симметрии <i>Hermann-Mauguin</i>	<i>Pnma</i>	<i>C2/c</i>	<i>14/mmm</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>Pnma</i>

Таблица 2.10

Структурные характеристики тройных соединений  
Tl – Ag – I [67, 78]

Компонент	TlAgI <sub>2</sub>	Tl <sub>2</sub> AgI <sub>3</sub>	Tl <sub>3</sub> AgI <sub>5</sub>
Модель кристаллической решетки			
Структура кристаллической решетки	Тетрагональная	Тригональная	Гексагональная
Температура плавления, °С	225,0	327,0	297,0
Параметры кристаллической решетки	$a = 8,340 \text{ \AA}$ $b = 8,340 \text{ \AA}$ $c = 7,660 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$	$a = 10,443 \text{ \AA}$ $b = 10,443 \text{ \AA}$ $c = 19,935 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 120,0^\circ$	$a = 10,480 \text{ \AA}$ $b = 10,480 \text{ \AA}$ $c = 13,415 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 120,0^\circ$
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	532,79	1882,70	1275,90
Пространственная группа симметрии <i>Hermann-Mauguin</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>R<math>\bar{3}</math></i>	<i>P6<math>\bar{2}</math>c</i>

В отличие от систем TlBr – AgBr и AgI – TlI, политермические разрезы AgBr – AgI и TlBr – TlI не характеризуются наличием каких-либо химических соединений. Фазовая диаграмма AgBr – AgI была изучена авторами [21] и характеризуется ограниченной растворимостью компонентов (рис. 2.9). В данной системе возможно образование твердых растворов с содержанием иодида серебра до 17–19 мол. % в бромиде серебра при температуре 127 °С. С увеличением температуры до 369 °С данный диапазон расширяется до 23 мол. %. Наличие эндоэффектов полиморфного превращения твердых растворов на основе  $\beta$ -AgI в образцах, содержащих 20–50 мол. % AgI, указывает на распад метастабильных твердых

растворов, поэтому граница их существования нанесена пунктиром. Ограниченная растворимость данной системы связана в первую очередь с различием кристаллического строения йодида серебра, с одной стороны, и бромида серебра – с другой.

Исследование в полном объеме подобных многогранных систем достаточно трудоемко. Поэтому были исследованы квазибинарные сечения систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  изотермического разреза  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$  концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ . Исследование данных систем в первую очередь обусловлено прикладными свойствами этих соединений. По результатам литературного обзора построен концентрационный тетраэдр  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$  (рис. 2.10).

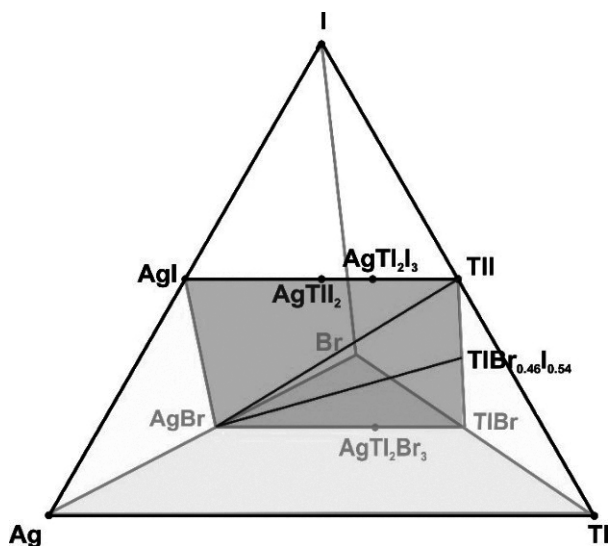


Рис. 2.10. Концентрационный тетраэдр  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$  и изотермическое сечение  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$

Исследование в полном объеме подобных многогранных систем достаточно трудоемко. Поэтому были исследованы квазибинарные сечения систем  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  изотермического сечения  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$  концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$ . Исследование данных систем в первую очередь обусловлено прикладными свойствами этих соединений. По результатам литературного обзора и экспериментальных данных построен концентрационный тетраэдр  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$  (рис. 2.10).

## 2.6. Термодинамика и кинетика фазовых переходов в системах AgBr – Tl и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> как квазибинарных сечений разреза AgBr – AgI – Tl – TlBr концентрационного тетраэдра Ag – Tl – Br – I

В ходе проводившихся ранее исследований методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов (ДТА, РФА) была изучена часть фазовой диаграммы AgBr – Tl, ограниченная 12 мас. % Tl [16, 44, 79, 80]. Образование твёрдых растворов замещения в системе AgBr – Tl установлено в интервале температур 298–763 К для составов Tl до 12 мас. % в AgBr. Поэтому были продолжены термодинамические исследования данной диаграммы с содержанием Tl до 100 мас. % с шагом 10 мас. % Tl по отношению к AgBr (рис. 2.11). Кроме того, экспериментальным путем выявлены составы твердых растворов, устойчивые при комнатной температуре (до 25 мас. % Tl в AgBr), а также разработаны режимы выращивания фотостойких кристаллов данной системы для среднего и дальнего инфракрасного диапазона спектра [80, 81].

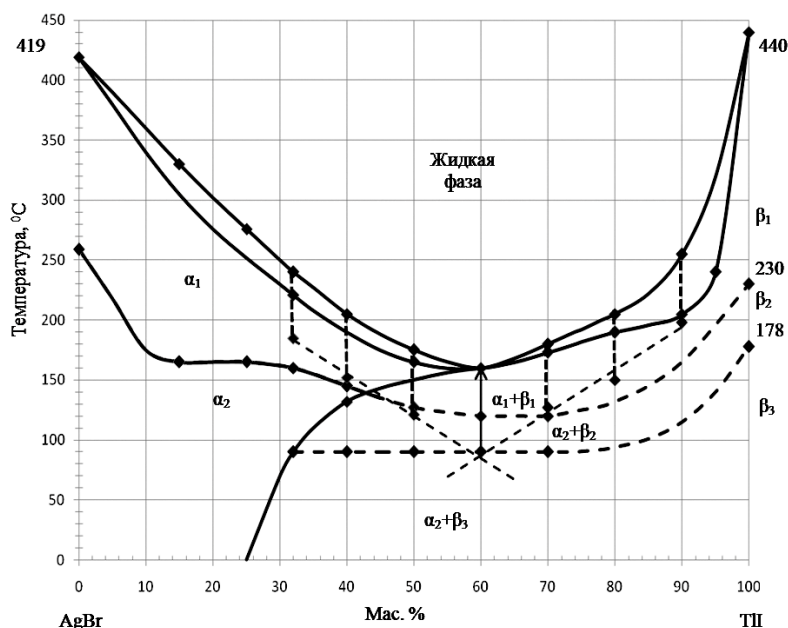


Рис. 2.11. Диаграмма состояния системы AgBr – Tl [80, 81]

Впервые была изучена фазовая диаграмма системы AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> (рис. 2.12) от 0 до 100 мас. % твердого раствора

$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в бромиде серебра с шагом 10 мас. % [14, 39, 82–86]. Установлено, что от 0 до 50 мас. % (38 мол. %)  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  образуются твердые растворы  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$ , имеющие кубическую гранецентрированную решетку структурного типа  $\text{NaCl}$  в диапазоне температур от 0 до 135 °С. Опираясь на данную диаграмму, подобрали режимы выращивания кристаллов и изготовили различные оптические элементы [86].

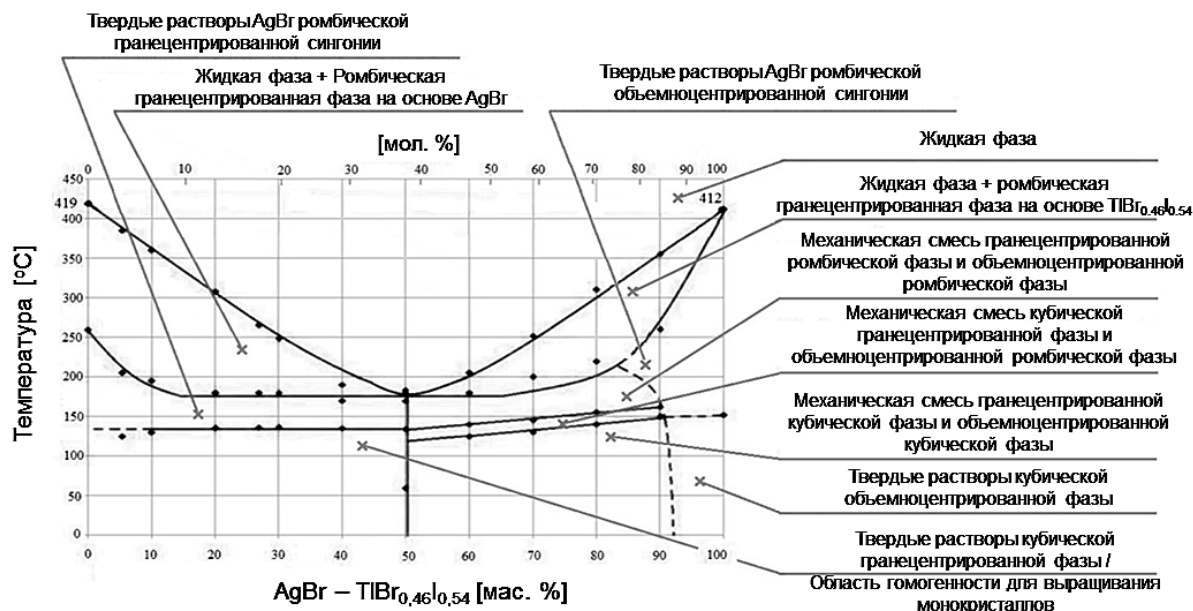


Рис. 2.12. Фазовая диаграмма системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  [86]

Однако на практике при использовании разработанных режимов при выращивании монокристаллов для обеих систем возникла необходимость в их корректировке, поскольку монокристаллы либо имели сильную неоднородность, либо вовсе не вырастали. Вследствие этого научным коллективом ИВЦ ЦИВТ были проведены повторные исследования диаграмм плавкости систем  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ .

### 2.6.1. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических (термодинамических) превращений, в рамках которого измеряется разность температур исследуемого материала

и вещества сравнения (эталонного образца) при нагревании или охлаждении [87]. В современном мире существует множество высокоточного аналитического оборудования для проведения различных типов химических анализов, в том числе и для проведения ДТА. Наиболее известными являются фирмы *Netzsch* и *Linseis* (Германия), *Shimadzu* (Япония), *Mettler toledo* (Швейцария) и др. Однако применительно к материалам на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия данные приборы обладают одним, но очень существенным недостатком – они имеют маленький размер контейнеров (ампул), которые при запаивании неизбежно нагреваются, в связи с чем происходит разложение светочувствительного материала. В связи с этим возникла потребность в создании установки, в которой данный недостаток был бы сведен к минимуму. Поэтому при изучении данных диаграмм метод ДТА был проведен на ростовой установке ПКБ (печь конструкции Бриджмена) [14, 16] с применением специально изготовленного аналитического модуля.

### **2.6.2. Аналитический модуль дифференциально-термического анализа**

Научным коллективом ИВЦ ЦИВТ был разработан и изготовлен специализированный модуль (рис. 2.13) для проведения дифференциально-термического анализа на ростовой установке ПКБ. Изготовленный аналитический модуль ДТА состоит из титанового стержня 5 (рис. 2.13), внизу которого закреплена площадка 9 с креплениями для термопар 2 и 3, которые предназначены для регистрации температурных эффектов. Термопара 4, расположенная на стержне 5, регистрирует тепловой фон во время проведения процесса ДТА. Ампулы с эталонным образцом 6 и исследуемым веществом 7 устанавливаются на термопары 2 и 3 в специальные углубления (предусмотрены в нижних частях ампул) и фиксируются с помощью перемещаемого кольца 8. Далее модуль с образцами помещается во внутреннюю часть рабочей зоны ростовой установки ПКБ (кварцевой трубки диаметром 250 мм) и проводится анализ образцов. В данном модуле используются три хромель-алюмелевые термопары ТХА 0292-02т (ГОСТ 6616-94 [88]), изолированные стеклотканью и работающие в диапазоне температур от – 40 до 800 °С. Термопары интегрированы в установку ПКБ путем их подключения к восьми канальному

ПИД-регулятору ОВЕН ТРМ148, предназначенного для измерения, регистрации и точного поддержания температур или иного физического параметра. Встроенный в терморегулятор интерфейс RS485 позволяет регистрировать и записывать измеренные параметры на персональном компьютере.

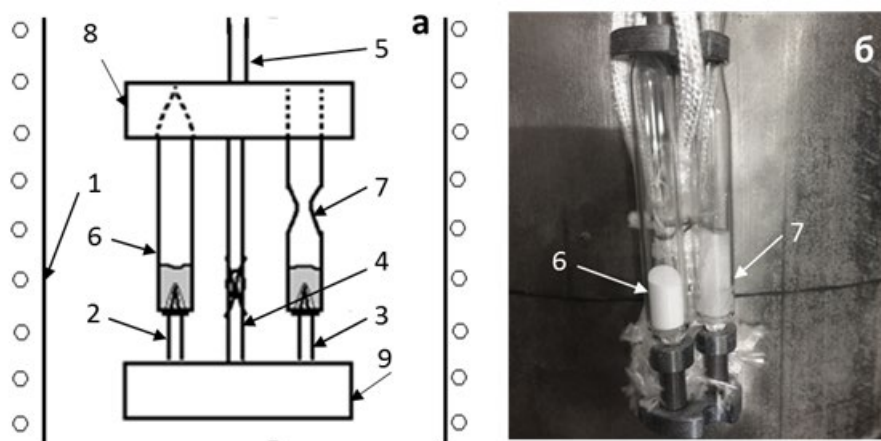


Рис. 2.13. Схема (а) и общий вид (б) аналитического модуля ДТА:  
1 – корпус печи; 2, 3, 4 – термопары; 5 – титановый стержень; 6 – ампула с эталоном; 7 – ампула с исследуемым веществом; 8 – перемещаемое кольцо для крепления ампул; 9 – нижняя площадка с креплениями для термопар

Перед проведением дифференциально-термического анализа была выполнена калибровка аналитического модуля ДТА с помощью реперных веществ  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Zn}$ , у которых известны температуры фазовых переходов. Выявлено, что точность определения температур фазовых превращений колеблется в диапазоне  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  по температуре начала пика на кривой ДТА. Правомочность применения данного модуля на установке ПКБ для проведения ДТА находится в соответствии с ГОСТ 21553-76 [89].

При подготовке образцов для ДТА были использованы кристаллы твердого раствора  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  (КРС-5) [90], бромид серебра и иодид одновалентного таллия. Высокочистый бромид серебра был получен методом термозонной кристаллизации-синтезом (ТЗКС), который разработан авторами [14, 23, 45, 47, 48, 81, 91–99]. Очистку ТИ и КРС-5 проводили методом вакуумной дистилляции на ОАО «Уралредмет». Приготовленные для анализа образцы помещали в ампулы из стекла «пирекс» и



запаивали (рис. 2.14 а). Суммарная масса каждого образца составляла 1 г для системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и 1,5 г для системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  и не изменялась в процессе анализа. В результате была подготовлена серия образцов, составы которых представлены в прил. 1. Все образцы подвергались процессу гомогенизации в электропечи марки ПТ-1,2-70 по следующему режиму: первоначально образцы нагревались до 500 °С со скоростью 3 °С в минуту, выдерживались при данной температуре в течении 30 ч. и медленно охлаждались со скоростью 1 °С в минуту до комнатной температуры (рис. 2.14 б).

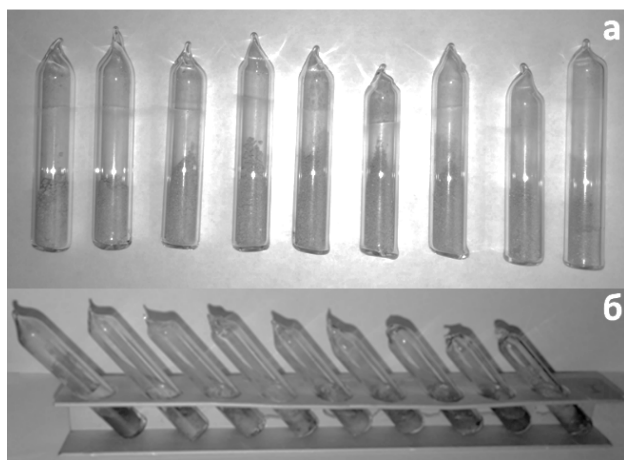


Рис. 2.14. Подготовленные образцы для ДТА до гомогенизации (а) и после (б)

### 2.6.3. Фазовые переходы в системах $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

При проведении дифференциально-термического анализа скорость нагрева образцов до 450–500 °С (в зависимости от состава) составляла 5 °С в минуту. Далее образцы выдерживали в течение 60 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью, аналогичной скорости нагрева. В качестве образца сравнения использовали стабилизированный оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Дифференциальные кривые в процессе нагрева и охлаждения в концентрационном интервале от 0 до 100 мол. %  $\text{TlI}$  в  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  приведены на рис. 2.15 и 2.16. Обработку полученных кривых проводили согласно методике двух касательных, а также методу «введения поправки» [100]. В рамках первого метода началом экзо- или эндотермического эффекта является точка пересечения двух касательных, изображенных на рис. 2.17, а температура в

этой точке, найденная путем проведения перпендикуляра к линии нагрева, является температурой возникновения данного эффекта. Однако, как показывает практика, в некоторых случаях очень сложно провести касательные к полученному пику. Поэтому для корректного определения температуры фазового перехода следует применять метод введения поправки. В данном методе вводится поправочный коэффициент  $\Delta$ , который рассчитывается на наиболее ярко выраженном экзо- или эндотермическом эффекте чистого компонента ( $\text{AgBr}$ ,  $\text{TlI}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ). Для нахождения коэффициента необходимо определить температуру начала пика по методу двух касательных, а затем найти температуру максимума этого же пика. Разница двух температур и будет поправочным коэффициентом  $\Delta$ . В дальнейшем для определения температур всех термодинамических эффектов необходимо определять температуры максимумов пиков за вычетом поправочного коэффициента. Введение поправочного коэффициента позволяет нивелировать различия в условиях проведения ДТА на различных образцах. Таковыми являются скорость нагрева, массы образцов, толщина стенок ампул и др.

По дифференциальным кривым определены поправочные коэффициенты для систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Также по дифференциальным кривым можно определить различные термодинамические константы, например, энтальпию плавления или кристаллизации. Для первой системы был использован поправочный коэффициент  $\Delta$  в  $6^\circ\text{C}$  со стороны с большим содержанием  $\text{TlI}$ , и  $8^\circ\text{C}$  со стороны с большим содержанием  $\text{AgBr}$ . Для системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  поправочные коэффициенты для чистого бромида серебра и твердого раствора  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  равняются  $8$  и  $6,5^\circ\text{C}$ . Со стороны с большим содержанием  $\text{AgBr}$  была введена поправка в  $8^\circ\text{C}$ , а со стороны с большим содержанием  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  –  $6,5^\circ\text{C}$ , что связано с преобладанием либо структуры бромида серебра, либо  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Все снятые дифференциальные кривые нагрева (рис. 2.15 а и 2.16 а) были обработаны методом введения поправки, поскольку некоторые пики имели явное уширение, что связано, по всей вероятности, с проекцией смежных фаз из областей изотермического сечения  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$  (рис. 2.9) концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Br} - \text{Tl} - \text{I}$ , политермическими разрезами которого являются рассматриваемые диаграммы плавкости систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и

AgBr –  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Полученные температурные эффекты при нагреве представлены в прил. 1.

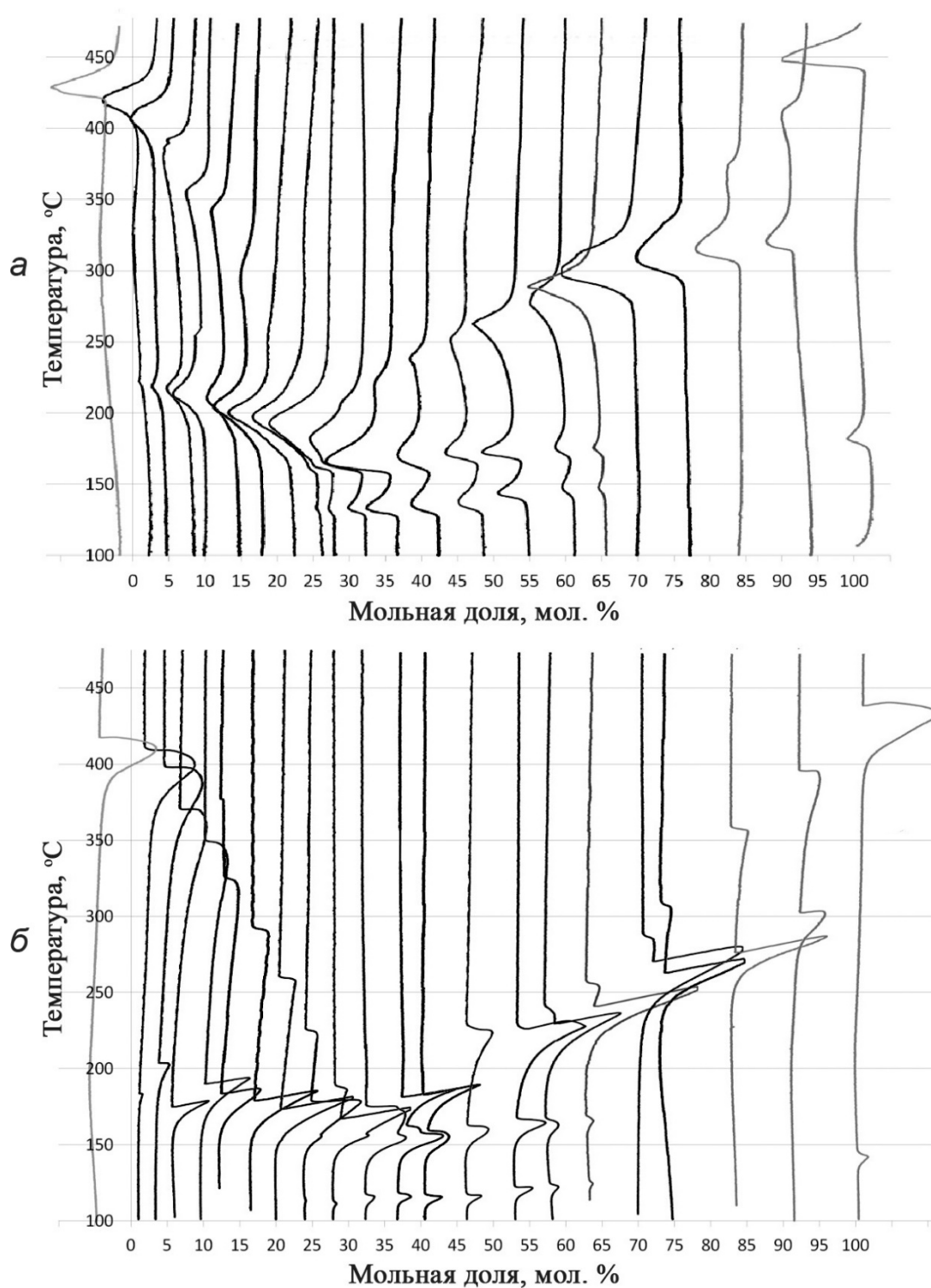


Рис. 2.15. Дифференциальные кривые для системы AgBr – TlI при нагреве (a) и охлаждении (б), мол. %

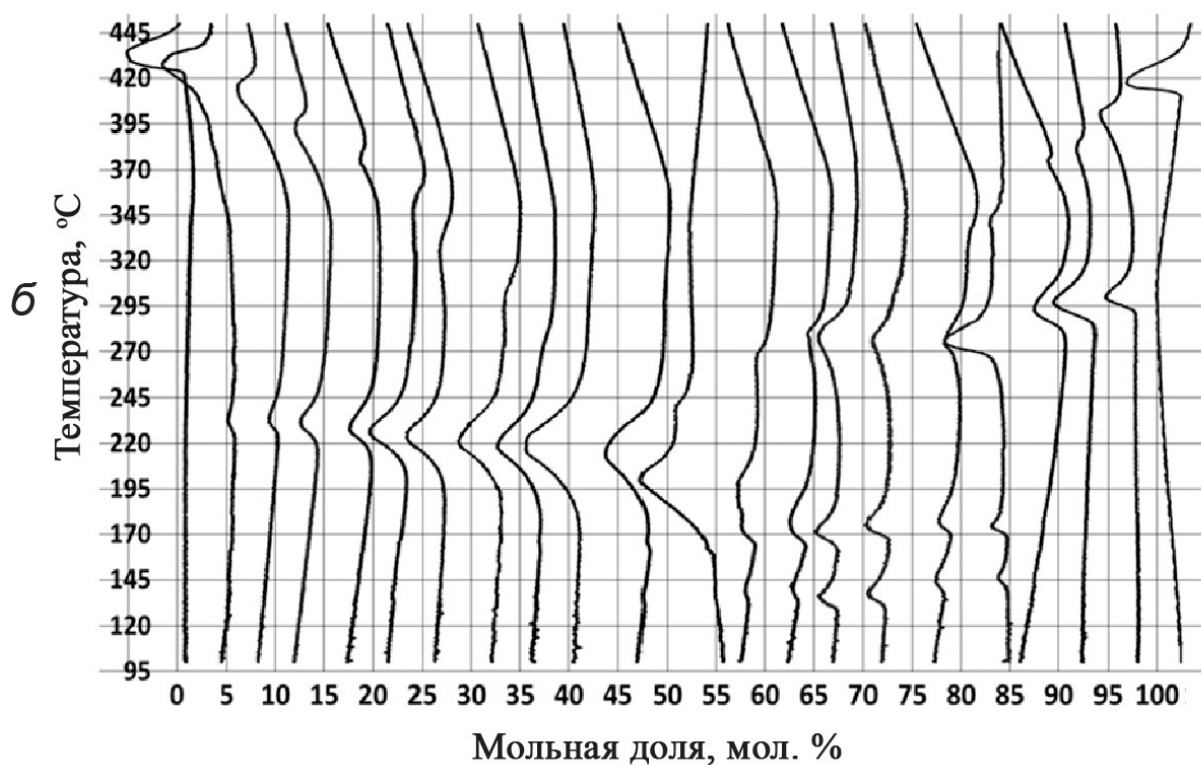
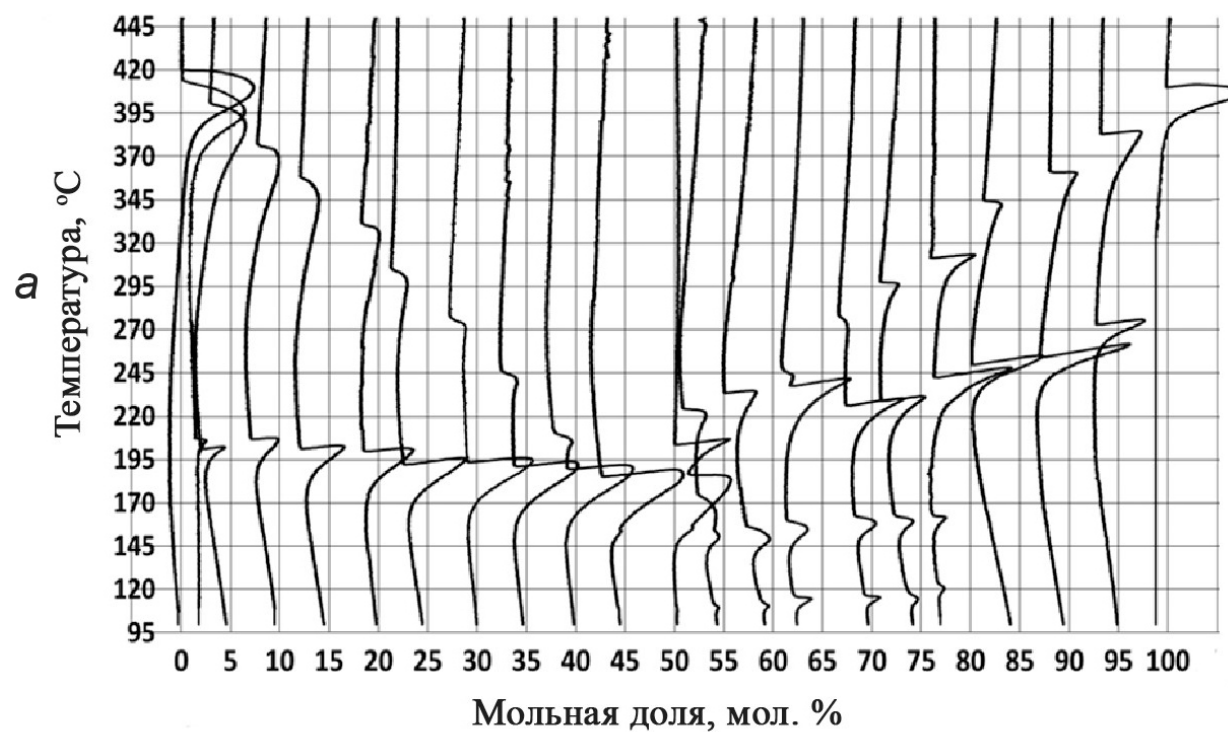


Рис. 2.16. Дифференциальные кривые для системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  при нагреве (*a*) и охлаждении (*б*)

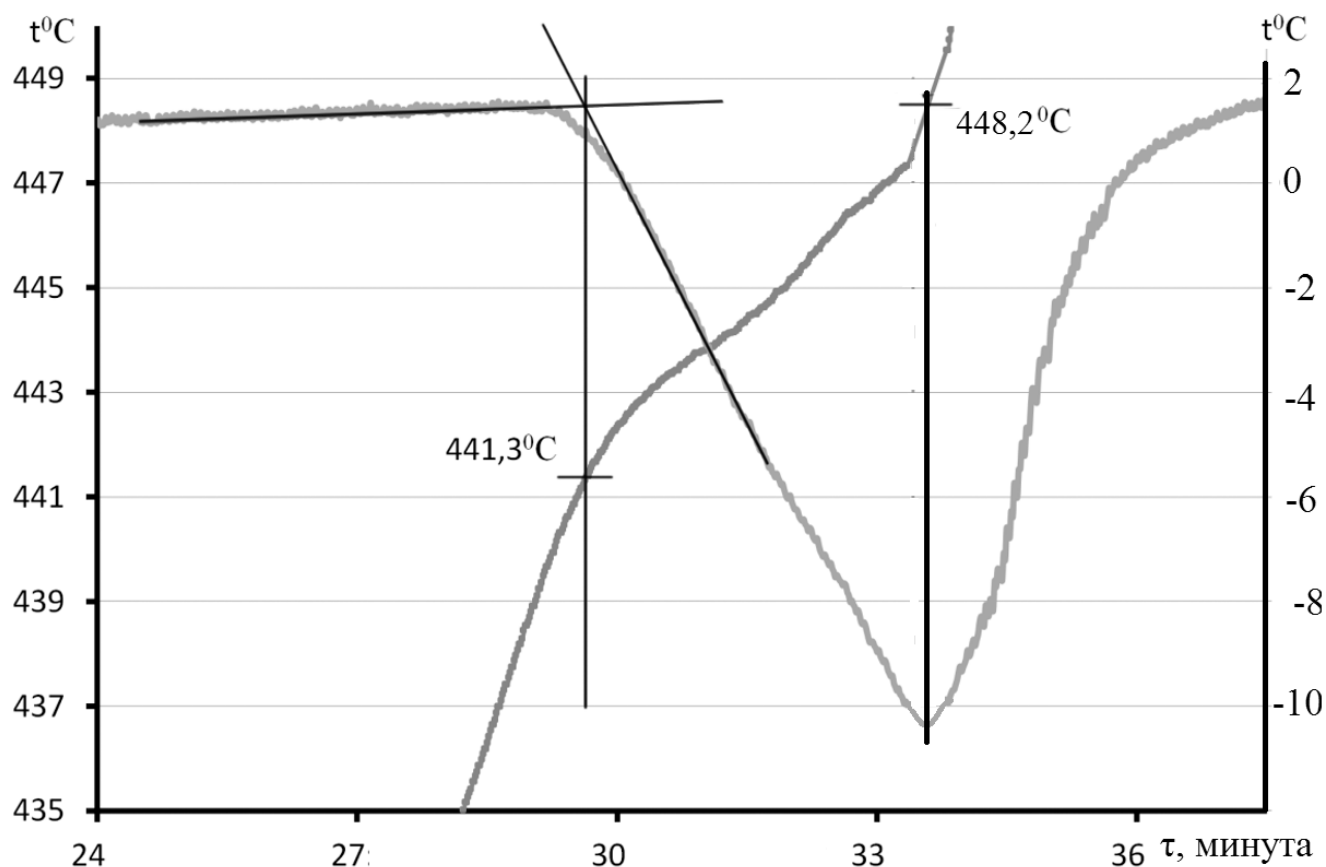


Рис. 2.17. Определение температуры эндотермического пика методом двух касательных

Напротив, обработка кривых охлаждения (рис. 2.15 б и 2.16 б) была проведена с использованием метода двух касательных. Это связано с тем, что на дифференциальных кривых не наблюдалось уширение пиков. Установлено, что для всех температур, полученных с кривых охлаждения, наблюдается смещение по отношению к температурам, снятым с кривых нагрева, от  $0,5$  до  $39^{\circ}\text{C}$ . Смещение эффектов, а также резкие характеры пиков на кривых охлаждения указывают на то, что при охлаждении системы возникает эффект переохлаждения. По этой причине для построения фазовой диаграммы были использованы температурные эффекты, полученные при нагреве, поскольку они наиболее точно соответствуют равновесному состоянию системы.

Кроме того, следует обратить внимание на то, что при анализе дифференциальных кривых нагрева и охлаждения чистого  $\text{AgBr}$  не был за-

фиксирован полиморфный переход при 259 °С, о наличии которого говорится в работе [74]. Для его фиксации был проведен следующий эксперимент. Запаянную ампулу после ДТА нагрели в электропечи до 350 °С и выдержали 30 мин. После этого вынули ампулу из печи, подключили к термопаре и визуально наблюдали за изменением цвета материала. При 350 °С цвет бромида серебра был красным, однако, начиная от 300 °С, происходило изменение цвета от красного к оранжевому, который сохранялся до температуры приблизительно 150 °С. При дальнейшем охлаждении цвет AgBr становился желтым. Наблюдаемый эффект подтверждает наличие полиморфного перехода в районе 259 °С, как указано в работе [74]. Отсутствие данного полиморфного перехода на кривых ДТА объясняется тем, что он размыт в температурном диапазоне от 300 до 150 °С.

Очень часто одновременно с дифференциально-термическим анализом проводят и термогравиметрический анализ, который регистрирует изменение массы образца в зависимости от температуры. Совместный анализ позволяет упростить интерпретацию полученных результатов, поскольку экзо- и эндотермические эффекты, не сопровождающиеся изменением массы, указывают, например, на наличие фазовых переходов, а при изменении массы – на наличие, например, процесса дегидратации. При проведении процесса ДТА для систем AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> все образцы запаивались в стеклянных ампулах, а затем взвешивались на аналитических весах. После проведения ДТА все ампулы подвергались повторному взвешиванию. Разница в массах до и после исследований изменялась от 0,01 до 0,03 %, что соответствует погрешности используемых аналитических весов. Учитывая данный факт, можно сделать вывод, что в исследуемой системе процессы, связанные с изменением массы не происходили, а все экзо- и эндотермические эффекты соответствуют различным фазовым или полиморфным переходам.

#### **2.6.4. Рентгенофазовый анализ образцов систем AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>**

После анализа дифференциальных кривых (рис. 2.15 и 2.16) был сделан вывод, что для системы AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в концентрационных диапазонах от 0 до 31 мол. % и от 83 до 100 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr, а для

системы AgBr – TlI 0 до 20 мол. % и от 77 до 100 мол. % TlI в AgBr возможно образование устойчивых твердых растворов. Для подтверждения данного факта был проведен рентгенофазовый анализ (РФА).

Обычно РФА проводят, используя мелкодисперсный порошок, который довольно сложно получить для материалов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия. Поэтому снятие рентгенограмм проводили на поликристаллических пластинках, изготовленных методом горячего прессования [101]. Методика изготовления пластин заключается в следующем. Из полученных монокристаллических образцов, применяя токарный станок *Proxxon PD 400* с титановым резцом, вырезали цилиндрические заготовки габаритами  $\varnothing 7,5 \times 1,5$  мм, которые далее подвергали горячему прессованию на ручном гидравлическом прессе *Specac 15 Ton* (рис. 2.18) до получения плоскопараллельных пластинок. Нагрузка на площадь образца  $\sim 44 \text{ мм}^2$  составляла 10 т [22, 101]. При прессовании пластинок образцы зажимались между полированными дисками из нержавеющей стали, а сама оснастка фиксировалась в нагреваемых обкладках пресса. Толщина образцов задавалась регулируемыми толщиной стальными кольцами (рис. 2.18 а). Режим прессования пластин представлен на рис. 2.18 в. Из рис. 2.18 в видно, что образцы нагревали до  $120^\circ\text{C}$ , выдерживали 15–20 мин (плато на рис. 2 в). Это необходимо для того, чтобы образец успел прогреться, поскольку недостаточный прогрев приводит к растрескиванию материала при приложении нагрузки. По окончании прогрева прикладывалась нагрузка в 10 т. и поддерживалась в течение минуты. Затем образец охлаждали до комнатной температуры. Изготовленные по такой технологии пластины обладают высокой плоскопараллельностью плоскостей  $\pm 0,005$  мм с сохранением всех свойств материала.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке *Rigaku MiniFlex 600*. Образцы для анализа фиксировали на пластине из плавленого кварца толщиной 200 мм и помещали в рентгеновскую установку. Используемые для анализа поликристаллические пластинки обладают хорошей плоскопараллельностью, что позволяет достичь хорошего качества рентгенограмм. РФА проводили при следующих режимах: материал анода – медь, излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны  $1,541862 \text{ \AA}$ , диапазон съемки от  $3$  до  $90^\circ$ , шаг  $0,02^\circ$ , скорость сканирования  $10^\circ/\text{мин}$ . Полученные рентгенограммы приведены на рис. 2.19 и 2.20. Для определения фазового состава

образцов использовали картотеки дифрактометрических данных *JCPDS-ICSD* (прил. 4).

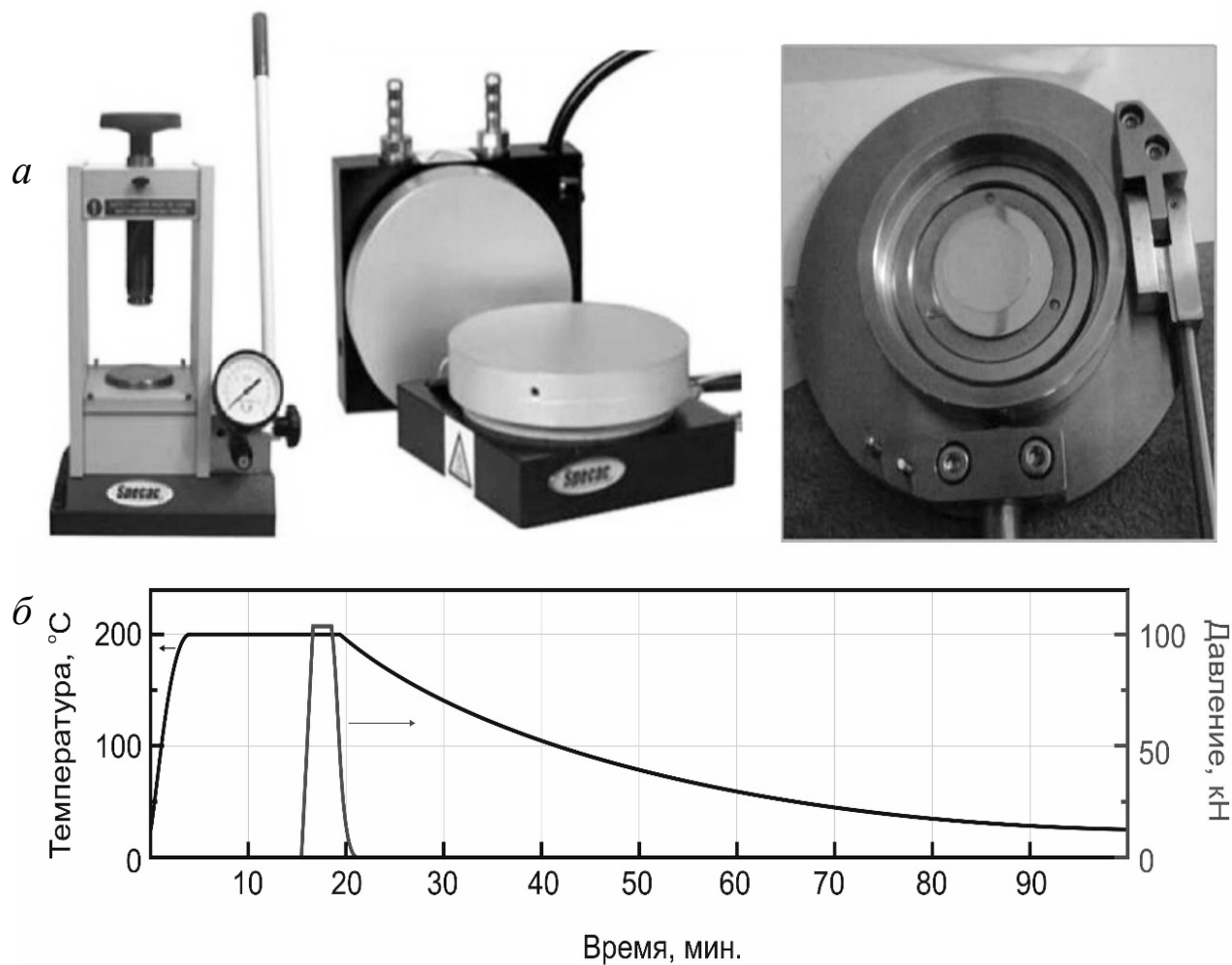


Рис. 2.18. Оборудование для прессования образцов:  
*a* – ручной гидравлический пресс *SPECAC 15 Ton* с оснасткой, фронтальный вид; *б* – температурные режимы горячего прессования



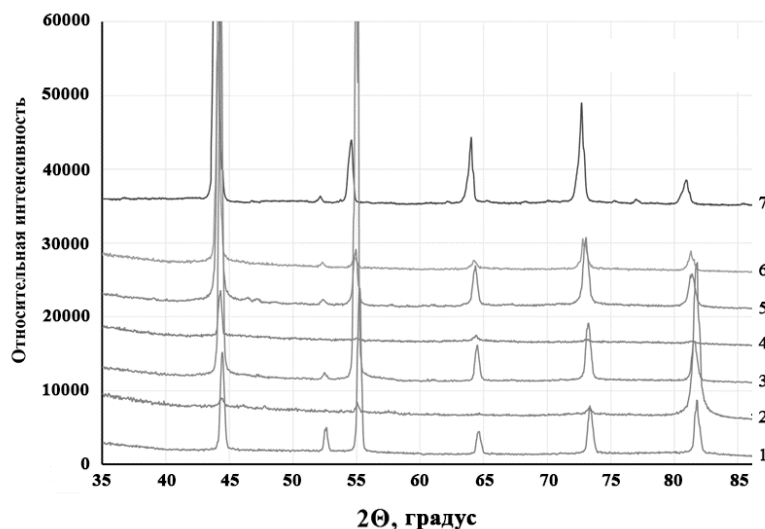


Рис. 2.19. Рентгенограммы твердых растворов системы AgBr – TlI:  
 1 – Ag Br; 2 –  $\text{Ag}_{0,99}\text{Br}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{I}_{0,01}$ ; 3 –  $\text{Ag}_{0,98}\text{Br}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{I}_{0,02}$ ;  
 4 –  $\text{Ag}_{0,96}\text{Br}_{0,96}\text{Tl}_{0,04}\text{I}_{0,04}$ ; 5 –  $\text{Ag}_{0,94}\text{Br}_{0,94}\text{Tl}_{0,06}\text{I}_{0,06}$ ; 6 –  $\text{Ag}_{0,93}\text{Br}_{0,93}\text{Tl}_{0,07}\text{I}_{0,07}$ ;  
 7 –  $\text{Ag}_{0,88}\text{Br}_{0,88}\text{Tl}_{0,12}\text{I}_{0,12}$

По полученным данным из рентгенофазового анализа (рис. 2.19 и 2.20) выполнен расчет межплоскостных расстояний на основе уравнения Вульфа – Брега [102]:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\Theta, \quad (2.1)$$

где  $n$  – порядок спектра, небольшое целое число (1, 2, 3...). Приняв  $n = 1$  и зная длину волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$ , угол  $\Theta$  из эксперимента, определили межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  по формуле

$$d_{hkl} = \lambda / 2\sin\Theta. \quad (2.2)$$

Расчет периода кристаллической решетки проведен по выражению:

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad (2.3)$$

где  $a$  – период кристаллической решётки,  $\text{\AA}$ ;  $h, k, l$  – набор индексов плоскости.

В табл.2.11 приведены результаты расчёта периода кристаллической решетки для составов от 0 до 12 мол. % TlI в AgBr. По полученным данным построена зависимость параметра кристаллической решетки от состава системы AgBr – TlI (рис. 2.21). Из рис. 2.21 видно, что с увеличением концентрации иодида таллия в бромиде серебра происходит моно-

тонное увеличение параметров кристаллической решетки, что свидетельствует о встраивании йодида таллия в бромид серебра, т. е. происходит образование твердого раствора замещения.

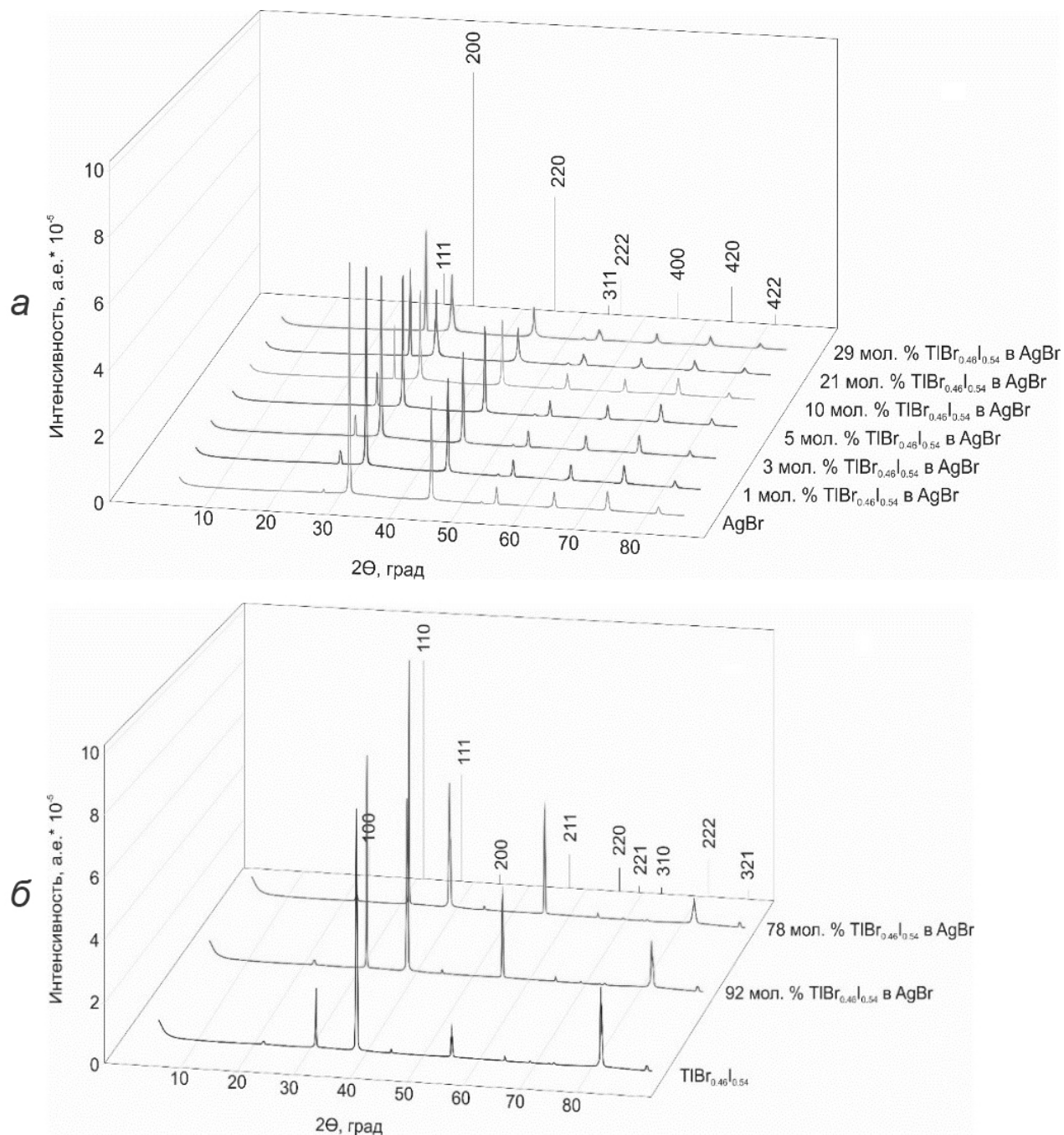


Рис. 2.20. Рентгенограммы твердых растворов системы AgBr –  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ :  
а –  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  в AgBr (0, 1, 3, 5, 10, 21, 29 мол. %);  
б – AgBr в  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  (78, 92, 100 мол. %.)

Таблица 2.11

Период кристаллической решетки твердых растворов AgBr – TlI  
(рассчитан по рефлексу с индексом  $hkl$  420)

Состав, мол. %		Параметр решетки Å
AgBr	TlI	
100	0	5,773
99,0	1	5,775
97,0	2	5,781
96,0	4	5,790
94,0	6	5,792
93,0	7	5,799
88,0	12	5,820

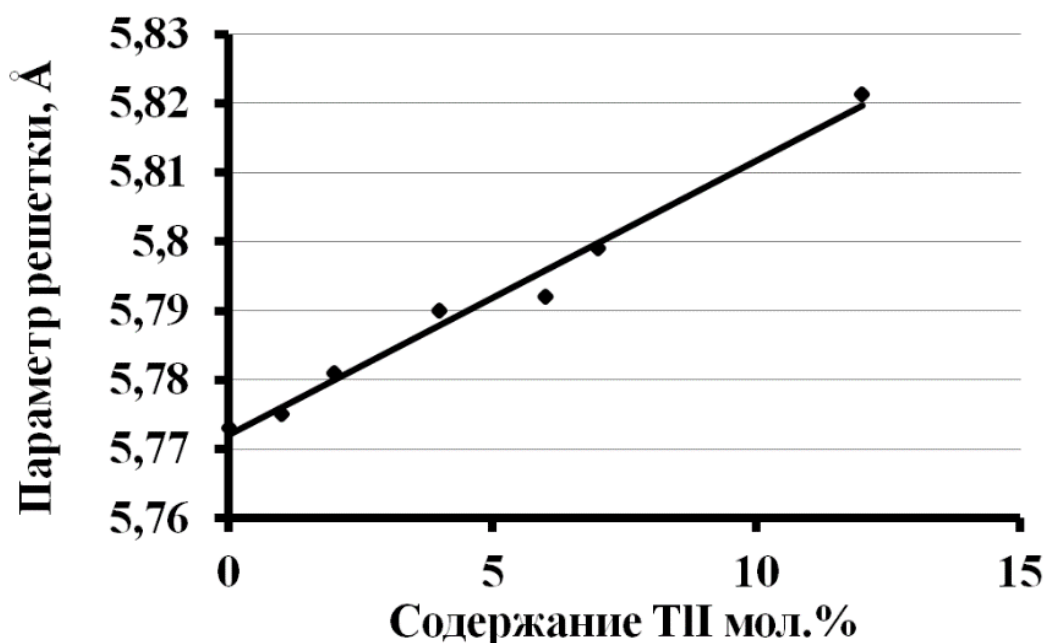


Рис. 2.21. Параметры элементарной ячейки в зависимости от состава  
твёрдого раствора AgBr – TlI

В табл. 2.12 представлены результаты расчетов межплоскостных расстояний и периодов решеток для твердых растворов от 0 до 29 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в AgBr и от 78 до 100 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в бромиде серебра, а

на рис. 2.22 показана зависимость параметров кристаллической решетки от состава.

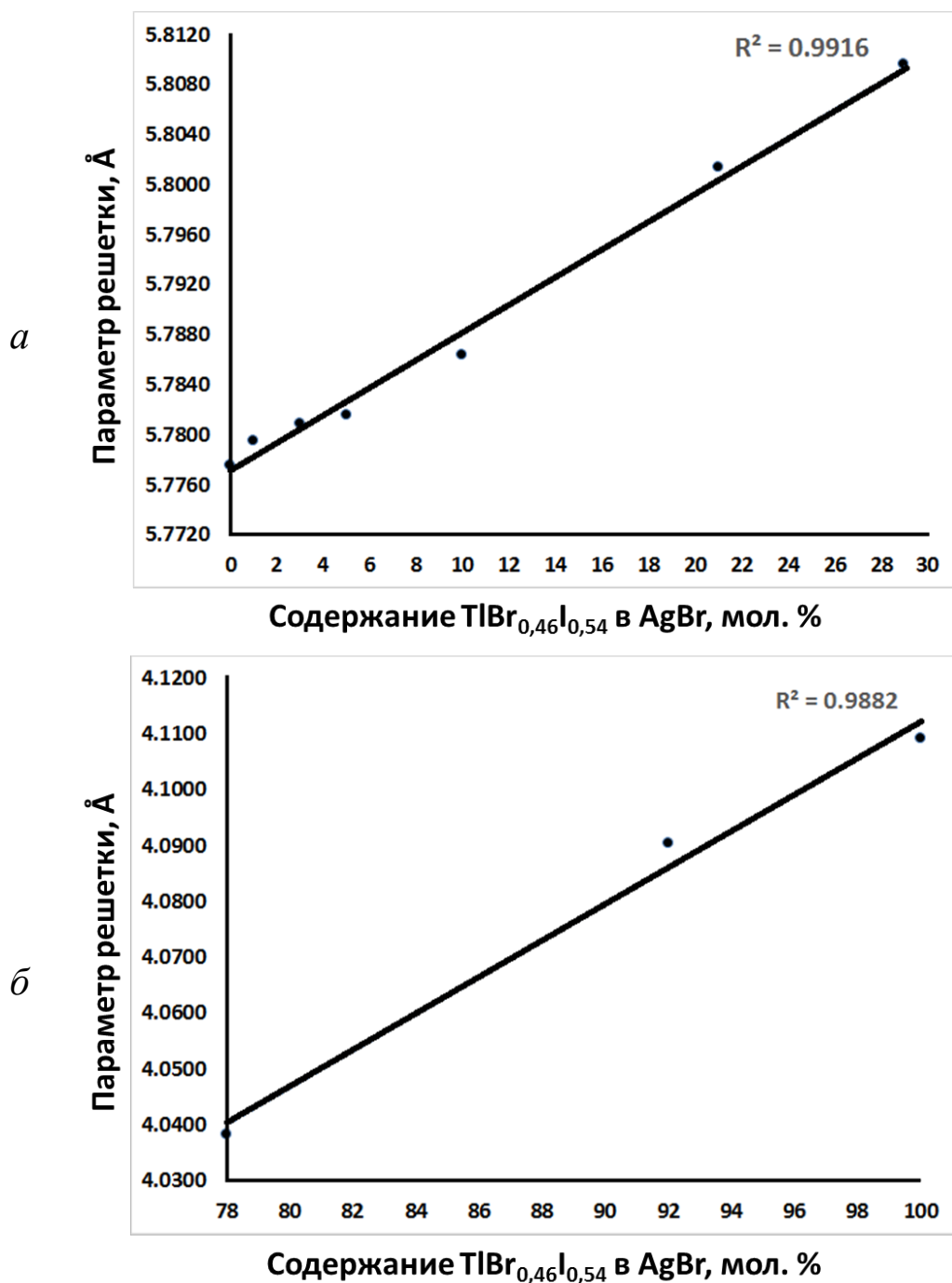


Рис. 2.22. Параметры элементарной ячейки в зависимости от состава твёрдого раствора  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ : *a* –  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ ; *b* –  $\text{AgBr}$  в  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Таблица 2.12

## Кристаллографические данные для твердых растворов системы AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>

Состав, мол. %		2 $\Theta$	<i>hkl</i>	<i>d<sub>hkl</sub></i> , Å	<i>a</i> , Å
AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>				
100	0	73,24	420	1,2919	5,7775
99	1	73,21	420	1,2923	5,7795
97	3	73,19	420	1,2926	5,7809
95	5	73,18	420	1,2928	5,7816
90	10	73,11	420	1,2939	5,7863
79	21	72,89	420	1,2972	5,8014
71	29	72,77	420	1,2991	5,8096
22	78	82,76	222	1,1657	4,0382
8	92	81,48	222	1,1808	4,0903
0	100	81,03	222	1,1862	4,1091

Из табл. 2.12 и рис. 2.22 следует, что для обоих типов твердых растворов (TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr и бромида серебра в кристаллической решетке TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>) с увеличением содержания легирующего компонента происходит монотонное увеличение параметра кристаллической решетки. Это указывает на то, что происходит встраивание легирующего компонента в кристаллическую решетку основного компонента, т. е. образуются твердые растворы системы AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>. Данный факт также подтверждает и то, что на рентгенограммах различных составов происходит смещение рефлексов относительно рефлексов для чистого AgBr (рис. 2.22 а) и TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> (рис. 2.22 б). Следует отметить, что на полученных рентгенограммах все пики соответствуют разрешенным рефлексам для решеток структурного типа NaCl (для твердого раствора на основе AgBr) и CsCl (для твердого раствора на основе TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>).

### 2.6.5. Новая диаграмма плавкости системы AgBr – TlI

На рис. 2.23 представлена изученная и построенная диаграмма состояния системы AgBr – TlI в температурном интервале от 25 до 460 °С при давлении 1 атм. Фазовые переходы даны в табл. 2.13.

Диаграмма имеет одну эвтектическую точку при содержании 25 мол. % TlI в AgBr и температуре 156 °С. Существуют две области

устойчивых твердых растворов: в левой части диаграммы – твердые растворы на основе AgBr, с содержанием йодида таллия до 20 мол. %; в правой части диаграммы – твердые растворы на основе TlI с содержанием бромида серебра до 33 мол. %. Ранее было отмечено, что методом ДТА не удалось зафиксировать температурный эффект от полиморфного перехода AgBr. Тем не менее данные рентгенофазового анализа при комнатной температуре показывают существование одной низкотемпературной кубической гранецентрированной фазы структурного типа NaCl (на диаграмме обозначена  $\beta$ -фазой). В связи с этим линия полиморфного перехода отмечена пунктиром и проведена под линией солидуса до границы существования твердого раствора. Над линией солидуса в концентрационном интервале от 5 до 25 мол. % TlI в AgBr присутствует область существования  $\lambda$ -фазы не относящейся к данному политермическому разрезу (рис. 2.24). Предположительно данная фаза является проекцией смеси соединений AgBr и  $\text{AgTl}_2\text{Br}_3$ , обозначенной на диаграмме плавкости AgBr – TlBr (рис. 2.9) [41].

В правой части диаграммы существует кубическая фаза структуры CsCl, которая соответствует высокотемпературной модификации TlI. Об этом свидетельствуют как данные рентгенофазового анализа, так и отсутствие экзо- и эндотермических эффектов полиморфных переходов TlI. Однако чистый TlI имеет две модификации (табл. 2.7) [35]: высокотемпературную кубическую и низкотемпературную ромбическую, хорошо фиксируемые методом ДТА. По-видимому, незначительное введение AgBr в TlI существенно снижает температуру полиморфного перехода, поэтому область существования низкотемпературной фазы йодида таллия обозначена пунктирной линией вблизи 100 % содержания TlI. Область от 20 до 56 мол. % TlI в AgBr представляет механическую смесь  $\beta$ -фазы и соединения  $X_1$ .

Таблица 2.13

## Фазовые переходы в системе AgBr – TII

Фазовый переход		Температура, °C	Примечания
$L \leftrightarrow \alpha\text{-AgBr}$		419	$\alpha\text{-AgBr}$ – высокотемпературная фаза бромида серебра (ромбическая модификация)
$L \leftrightarrow L + \alpha$		$300 \pm 100$	$\alpha$ – твердый раствор TII в AgBr (ромбическая модификация)
$L \leftrightarrow L + \lambda$		$175 \pm 25$	$\lambda$ – включение смежной фазы
$L \leftrightarrow e (L + \lambda + X_1)$		156	$e$ – эвтектика
$L \leftrightarrow L + X_1$		$200 \pm 50$	$X_1$ – химическое соединение
$L \leftrightarrow L + X_2$		$270 \pm 10$	$X_2$ – химическое соединение
$L \leftrightarrow L + \gamma$		$370 \pm 70$	$\gamma$ – твердый раствор AgBr в $\gamma\text{-TII}$ (кубическая модификация)
$L \leftrightarrow \gamma\text{-TII}$		441	$\gamma\text{TII}$ – высокотемпературная фаза иодида таллия (кубическая модификация)
$L + \alpha \leftrightarrow \alpha$		$325 \pm 100$	$\alpha$ – твердый раствор TII в AgBr
$L + \lambda \leftrightarrow \lambda$		160	Область требует дополнительных исследований
$L + \alpha$ $L + \lambda$	$\leftrightarrow \alpha + \lambda$	$170 \pm 25$	$\alpha$ – твердый раствор TII в AgBr и включение смежной фазы $\lambda$
$L + X_1$ $\lambda$ $e$	$\leftrightarrow \lambda + X_1$	$160 \pm 5$	Область требует дополнительных исследований
$L + X_2 \leftrightarrow X_1 + X_2$		$260 \pm 5$	–
$L + \gamma \leftrightarrow \gamma$		300	$\gamma$ – твердый раствор AgBr в $\gamma\text{-TII}$ (кубическая модификация)
$\alpha\text{-AgBr} \leftrightarrow \beta\text{-AgBr}$		259	$\beta\text{-AgBr}$ – низкотемпературная фаза бромида серебра (кубическая модификация)
$\alpha + \lambda \leftrightarrow \beta$		$175 \pm 25$	$\beta$ – твердый раствор TII в AgBr (кубическая модификация)
$\lambda + X_1 \leftrightarrow \beta + X_1'$		$130 \pm 3$	Область требует дополнительных исследований
$X_1 + X_2 \leftrightarrow X_1' + X_2$			Область требует дополнительных исследований
$\gamma \leftrightarrow \delta$		178	$\delta$ – твердый раствор AgBr в $\delta\text{-TII}$ (ромбическая модификация)
$\gamma\text{-TII} \leftrightarrow \delta\text{-TII}$		178	$\delta\text{-TII}$ – низкотемпературная фаза иодида таллия (ромбическая модификация)

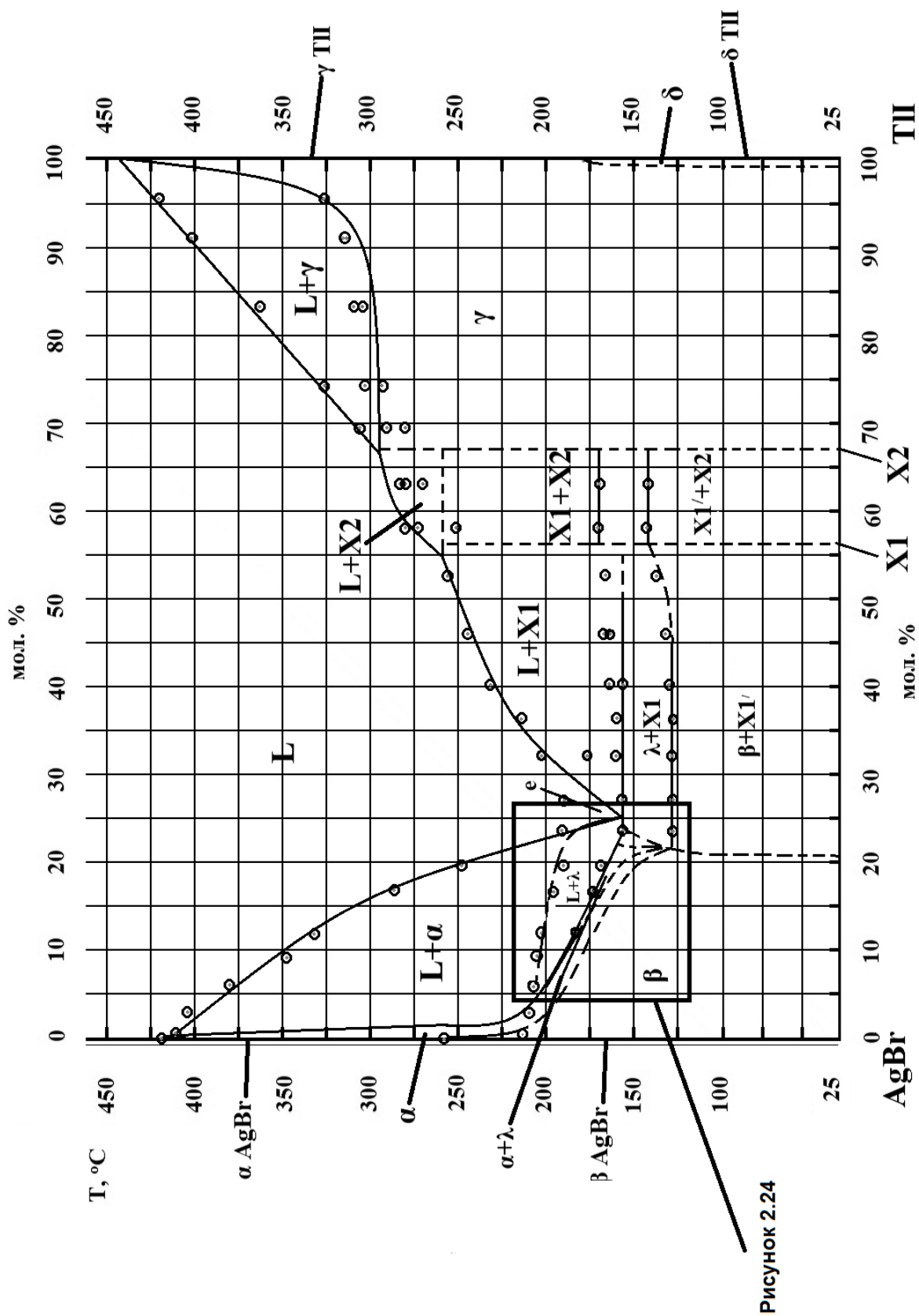


Рис. 2.23. Диаграмма плавкости системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$



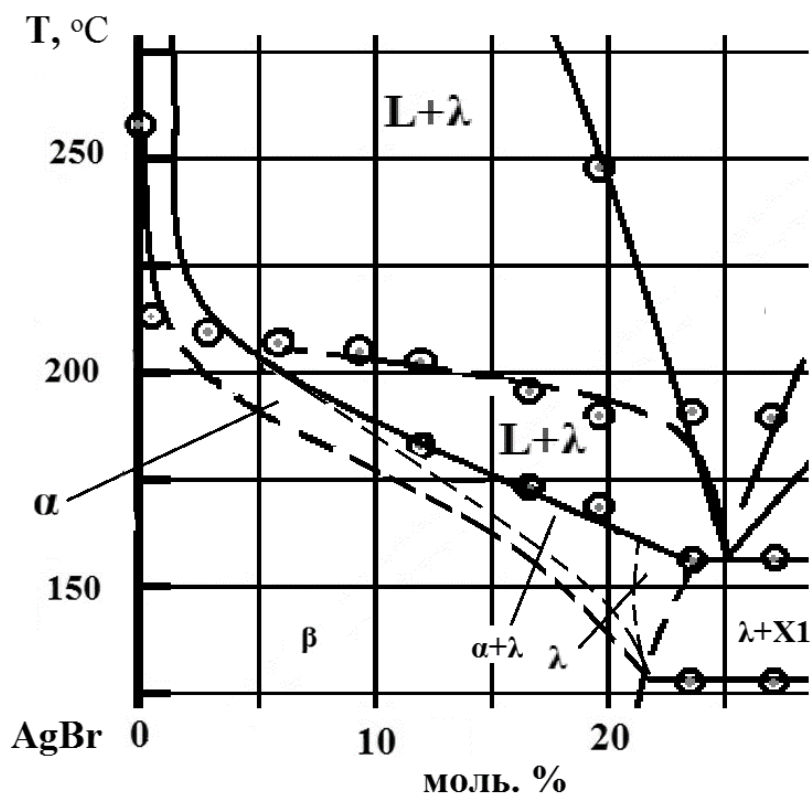


Рис. 2.24. Фрагмент диаграммы плавкости системы AgBr – TlI

В области от 60 до 67 мол. % TlI в AgBr, вероятно, появляется соединение  $X_2$ , об этом свидетельствует изменение наклона линии ликвидуса и проявление термических эффектов полиморфных переходов при температуре 140–142 °С. Объяснение температурных эффектов в диапазоне от 170 до 169 °С этой же области требует дальнейших исследований.

#### 2.6.6. Новая фазовая диаграмма системы AgBr – $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

На основе проведенных ранее исследований построена фазовая диаграмма системы AgBr –  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  (рис. 2.25). Данная диаграмма построена от 0 до 100 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в AgBr, в температурном интервале от 25 до 450 °С (от 298 до 723 К) при давлении 1 атм. Первоначально изучение диаграммы проводили по мас. %, что исключает дополнительные расчеты при подготовке исследуемых образцов. Диаграмма изучалась с шагом в 5 мас. %, за исключением диапазона от 40,0 до 60,0 мас. %, где шаг уменьшался до 2 мас. % для упрощения построения центральной части.

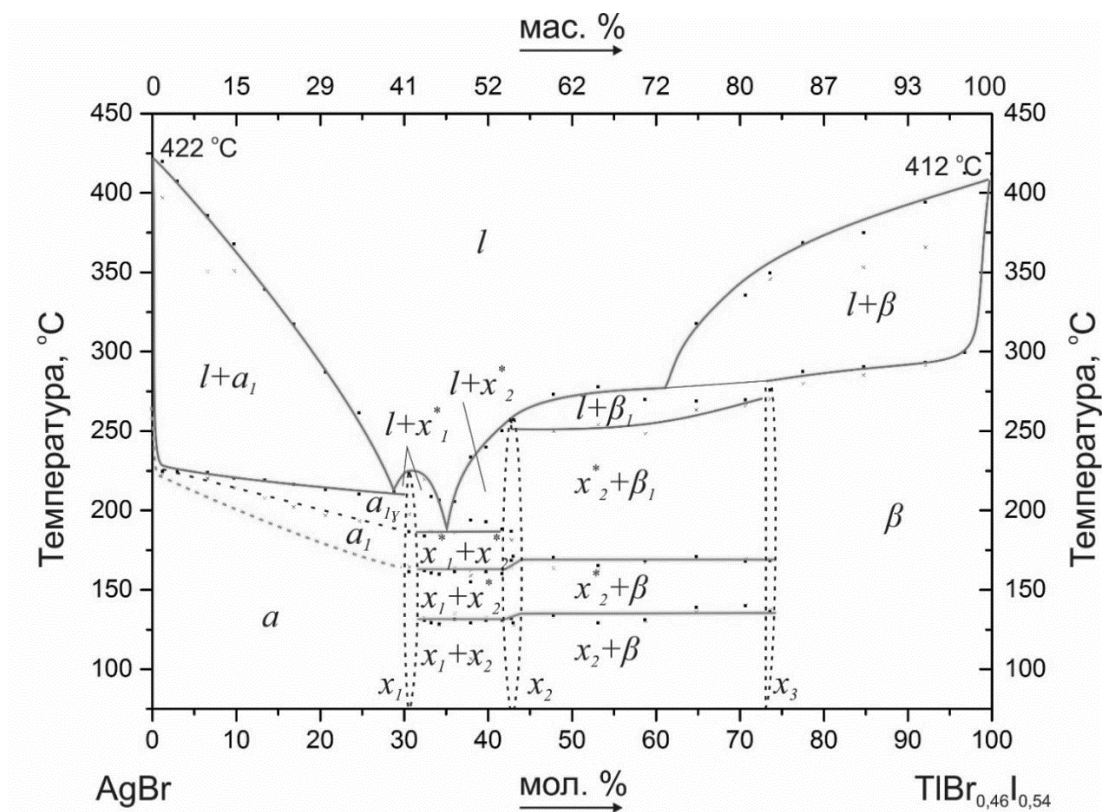


Рис. 2.25. Фазовая диаграмма системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ :  $l$  – расплав системы;  $\alpha_1$  – высокотемпературная ромбическая фаза  $\text{AgBr}$ ;  $a$  – твердый раствор системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  на основе низкотемпературной кубической гранецентрированной модификации  $\text{AgBr}$ ;  $\beta$  – твердый раствор системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  на основе кубической модификации  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ;  $x_1, x_2, x_3$  – химические соединения;  $x_1^*, x_2^*, x_3^*$  – высокотемпературные фазы химических соединений  $x_1, x_2$  и  $x_3$

Согласно рис. 2.25 на изученной фазовой диаграмме присутствуют две области гомогенности. Предложены механизмы их образования: в области от 0 до 31 мол. % формируются твердые растворы на основе бромида серебра легированные  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , а в области от 0 до 27 мол. % происходит внедрение бромида серебра в кристаллическую решетку твердого раствора  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Существование твердых растворов замещения подтверждено рентгенофазовым анализом (раздел 2.5.4.), из которого следует, что в области от 0 до 31 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  при температуре 25 °C присутствует одна низкотемпературная кубическая фаза структурного типа NaCl (характерная для  $\text{AgBr}$ ), а в области от 0 до 27 мол. %  $\text{AgBr}$  в  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  – одна кубическая фаза структурного типа CsCl, соответствующая модификации  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Следует отметить, что область гомогенности от 0 до 27 мол. % бромида серебра в  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  была обнаружена впервые.

Кроме того, необходимо помнить, что у чистого бромида серебра при нагревании присутствует полиморфный переход из кубической в ромбическую модификацию при температуре выше 259 °С. Поэтому на диаграмме  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  полиморфный переход был выделен пунктирной линией. Под линией солидуса в концентрационном интервале от 7 до 30 мол. % наблюдается включение фазы  $\alpha_{1\gamma}$ , которая не принадлежит исследуемому политермическому разрезу (рис. 2.9).

В центральной части исследуемой диаграммы от 31 до 73 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в бромиде серебра (при 25 °С) присутствует, по всей видимости, три химических соединения  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  с содержанием 31, 42 и 73 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ . Предположительно, данные химические соединения имеют составы  $\text{TlAgI}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{AgI}_3$  и  $\text{Tl}_2\text{AgBr}_3$ , принадлежащие диаграммам  $\text{AgI} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}$  (рис. 2.9). Однако не следует исключать и то, что, возможно, происходит образование совершенно нового химического соединения, о котором в настоящее время неизвестно, поскольку фазовая диаграмма системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  новая. Кроме того, в данной области диаграммы зафиксированы два полиморфных перехода при температурах 130 и 165 °С. Поэтому при повышении температуры в центральной области диаграммы происходит перекристаллизация химических соединений в их высокотемпературные фазы  $x_1^*$ ,  $x_2^*$ ,  $x_3^*$ . Следует обратить внимание, что более детальное изучение фазовых переходов в области от 31 до 73 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ , установление точного состава химических соединений  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , фаз  $x_1^*$ ,  $x_2^*$ ,  $x_3^*$ , а также фазы  $\alpha_{1\gamma}$  является предметом дальнейшего исследования.

## 2.7. Уточнение фазовых диаграмм систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Используя методы дифференциально-термического, рентгенофазового и *EDX*-анализов, для системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  провели проверку результатов ДТА, полученных в разделе 2.5. В результате были скорректированы некоторые точки на диаграммах плавкости систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .

Проведен анализ скоростей нагрева/охлаждения при выполнении дифференциального термического анализа, рассчитана оптимальная скорость нагрева/охлаждения на основе уравнения, предложенного Ф.В. Сыромятниковым [103]:

$$v = \frac{1000}{0.3 \cdot m}, \quad (2.4)$$

где  $v$  – скорость нагрева, град./мин.;  $m$  – навеска изучаемого вещества, мг.

Установлено, что для образцов ДТА массой от 1 до 2 г оптимальная скорость нагрева/охлаждения значительно меньше и изменяется от 3,33 до 1,67 °С/мин., по сравнению с ранее используемыми 5 °С/мин. Оптимизация режимов проведения ДТА позволила разделить близкие неоднозначные термические эффекты на дифференциальных кривых (рис. 2.26). За счет изучения кинетики фазовых переходов удалось повысить точность получаемых данных.

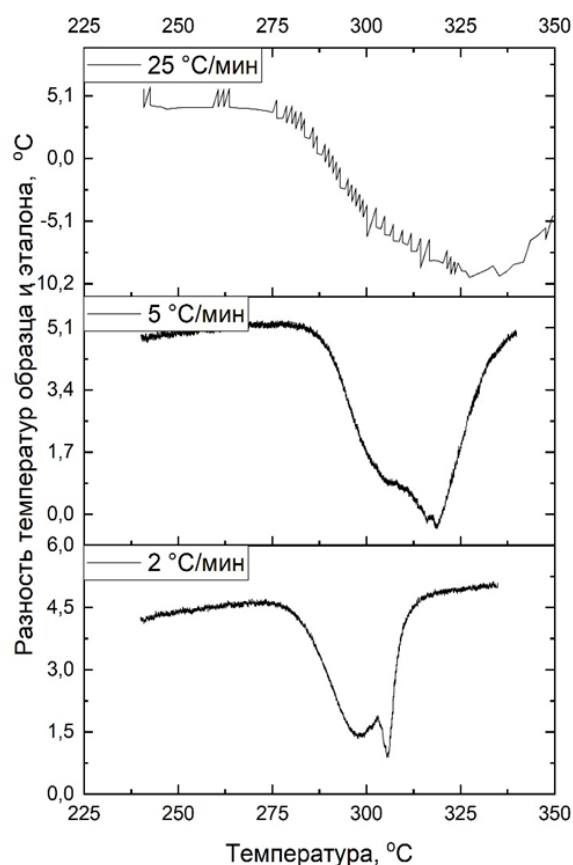


Рис. 2.26. Пример термических эффектов на дифференциальных кривых при различной скорости нагрева для состава 68 мол. % TlI в AgBr

На рис. 2.27 представлены фазовые диаграммы системы AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>, полученные исследованием механических смесей чистых компонентов (AgBr, TlI и TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>) в запаянных ампулах из стекла «пирекс». Из диаграмм видно, что системы схожи и имеют ограниченную растворимость в твердой фазе. В обеих системах присутствуют граничные твердые растворы на основе AgBr и TlI / TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> со структурным типом NaCl и CsCl соответственно.

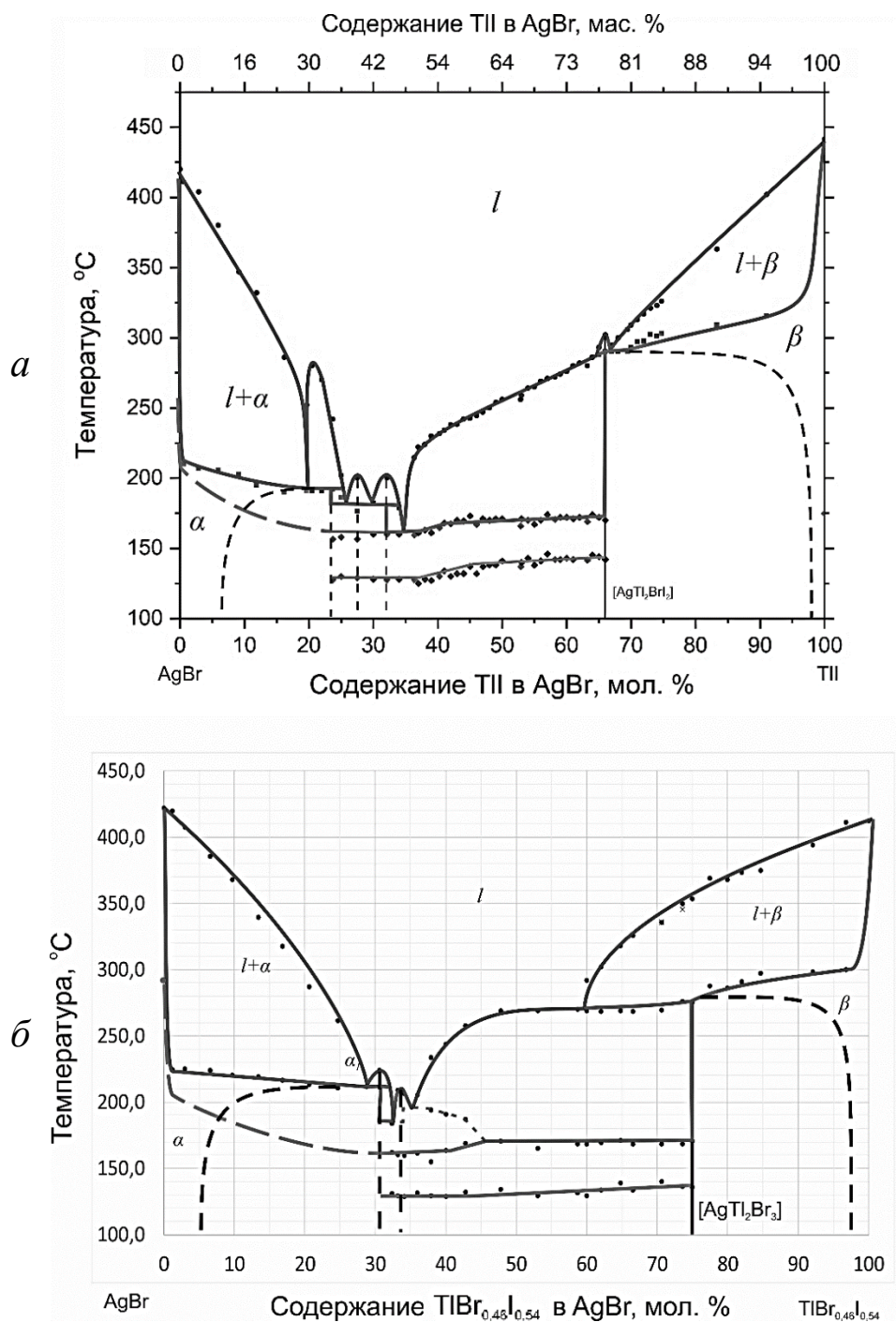


Рис. 2.27. Диаграммы плавкости систем AgBr – TlI (a) и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> (б)

В системе AgBr – TlI однофазный граничный твердый раствор на основе AgBr, структурный тип NaCl, полученный механическим смешиванием чистых компонентов, существует примерно до 7 мол. % TlI в AgBr [16]. РФА при 9 мол. % (рис. 2.28) показывает уже присутствие второй фазы на основе соединения Tl<sub>2</sub>AgBr<sub>3</sub>. Сама фаза граничного твердого раствора на основе AgBr, структурный тип NaCl, насыщается примерно до 23 мол. % TlI в AgBr, после чего происходит выделение

фазы на основе AgI. Дальнейшее увеличение содержания в системе TII примерно до 33 мол. % приводит лишь к изменению соотношения между этими тремя фазами, после чего фаза на основе AgBr исчезает и появляется новая фаза на основе AgTII<sub>2</sub>. Увеличение содержания в системе TII вплоть до 34 мол. % также приводит лишь к изменению соотношения между тремя существующими фазами, после чего фаза на основе AgI исчезает и появляется фаза на основе Tl<sub>2</sub>AgI<sub>3</sub>. По достижении 66,6 мол. % TII в AgBr фазы на основе AgTII<sub>2</sub> и Tl<sub>2</sub>AgBr<sub>3</sub> исчезают и образуется фаза на основе твердого раствора TlBr – TII, структурный тип CsCl. Граница составов однофазного твердого раствора TlBr – TII, структурный тип CsCl, пока не установлена.

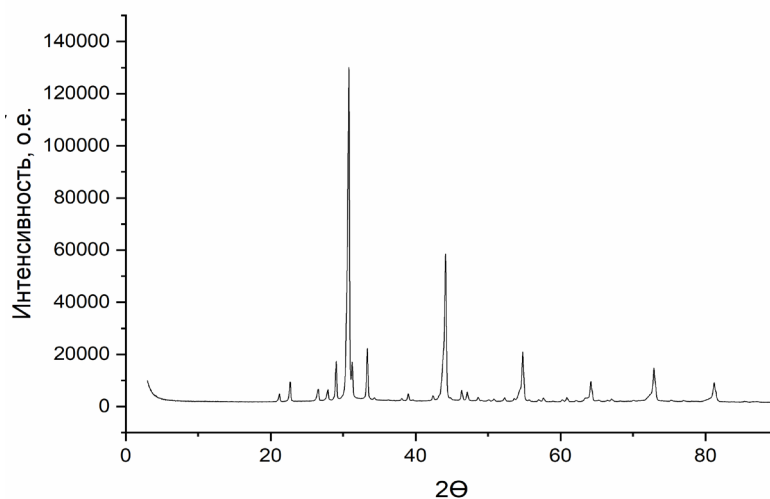


Рис. 2.28. Рентгенограммы с образца ДТА, полученной с механической смеси чистых компонентов, для состава 9 мол. % TII в AgBr

Результаты РФА (прил. 3) показывают, что в системе AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> существует практически аналогичная картина фазовых превращений. Отличием является то, что в системе AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в связи с меньшей концентрацией йода не происходит образование фазы на основе Tl<sub>2</sub>AgI<sub>3</sub>. При исчезновении фазы на основе AgI появляется фаза на основе TlBr.

Стоит отметить, что соединения Tl<sub>2</sub>AgI<sub>3</sub> и Tl<sub>2</sub>AgBr<sub>3</sub> хорошо образуют твердые растворы, в которых происходит замещение в анионной подрешетке Br  $\rightleftharpoons$  I. Об этом свидетельствует то, что при составе 66,6 мол. % TII в AgBr, было обнаружено новое химическое соединение с формулой Tl<sub>2</sub>AgBrI<sub>2</sub>, которое было подтверждено рентгеноструктурным и энергодисперсионным анализами (рис. 2.29). Это соедине-



ние является модификацией ранее известного соединения  $Tl_2AgI_3$ , присутствующего на фазовой диаграмме  $AgI - TlI$ . Вблизи состава 67 мол. %  $TlI$  в  $AgBr$  находится точка эвтектики, а в области составов от 66,6 до 100 мол. %  $TlI$  в  $AgBr$  существует механическая смесь двух фаз: фазы твердого раствора  $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x$ , структурный тип  $CsCl$ , и фазы на основе соединения твердого раствора  $Tl_2AgBrI_2$ , структурный тип  $R-3$  (ромбоэдрическая сингония), с параметрами решетки  $a = b = 10,2692 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,6917 \text{ \AA}$ .

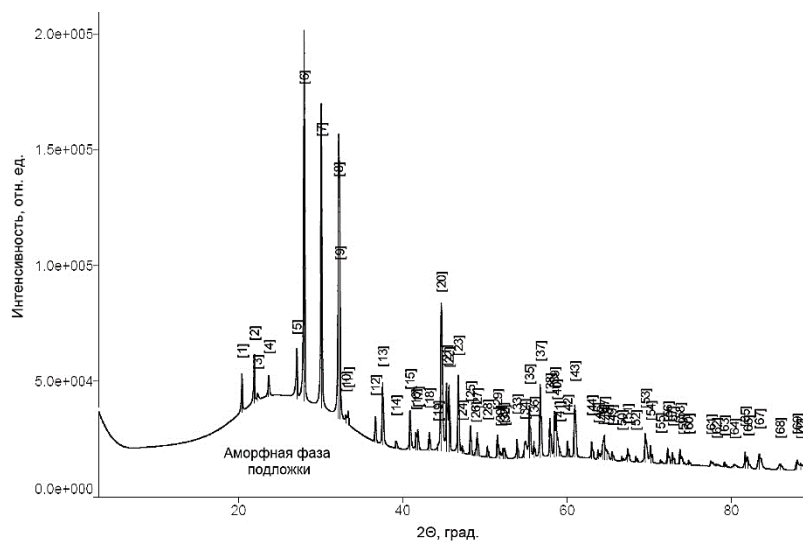


Рис. 2.29. Рентгенограмма соединения  $Tl_2AgBrI_2$ , полученного в результате механического смешивания и сплавления чистых компонентов (66,6 мол. %  $TlI$  в  $AgBr$ )

Следует отметить, что благодаря получению высокочистого однофазного сырья методом ТЗКС и правильно подобранным режимам выращивания происходит оттеснение загрязняющих фаз из растущего кристалла.

## 2.8. Исследование диаграммы плавкости системы $AgBr - AgI$

В разделах 2.5 и 2.6 подробно описаны методы, установки и приемы по изучению новых диаграмм плавкости систем  $AgBr - TlI$  и  $AgBr - TlBr_{0,46}I_{0,54}$ . Кристаллы обеих систем  $AgBr - TlI$  и  $AgBr - TlBr_{0,46}I_{0,54}$  негигроскопичны, не обладают эффектом спайности, пластичны, фото- и радиационноустойчивы, поэтому световоды из них, изготавливаемые методом экструзии, могут применяться в условиях повышенного ионизирующего излучения. Однако присутствие таллия, сдерживает их применение в медицине. Вследствие этого встала задача по изучению и разработке технологии получения

материалов, которые обладали бы всеми положительными характеристиками систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , а также могли бы применяться в медицинских целях. Проведенные исследования показали, что для реализации поставленных задач пригодны кристаллы системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ . Для качественной разработки технологии получения данных кристаллов важно знать температуры плавления и кристаллизации, а также область составов на фазовой диаграмме, где возможно выращивать кристаллы. На сегодняшний день в литературе известны две фазовые диаграммы, изученные разными авторами [14, 22, 25, 104, 105]. Однако при применении данных диаграмм для получения высокочистой шихты и выращивания кристаллов возникли трудности по подбору технологических режимов и максимальному содержанию иодида серебра в  $\text{AgBr}$ . Вследствие вышесказанного актуально повторно провести изучение фазовой диаграммы системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ .

Для изучения фазовой диаграммы системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  были использованы два метода – дифференциально-термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ (раздел 2.5 и 2.6). В качестве образцов использовали высокочистые бромид и иодид серебра, полученные методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) [14, 15, 49, 91, 94, 98]. Образцом сравнения (эталоном) являлся стабилизированный оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Подготовленные навески, массой 1,5 г с различным содержанием  $\text{AgBr}$  and  $\text{AgI}$ , а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  помещались в изготовленные ампулы особой формы из стекла «пирекс», запаивались и гомогенизировались в течение 24 ч. в муфельной печи при температуре от 500 до 600 °С. Далее проводилась съемка дифференциальных кривых. Скорость нагрева образцов до 500–600 °С в зависимости от состава составляла 2 °С в мин., затем образцы выдерживали в течении 60 мин. при заданной температуре, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью, аналогичной скорости нагрева. Обработка полученных дифрактограмм (детектирование фазовых переходов) проводилась двумя взаимодополняющими методами – методом двух касательных и методом введения поправки (раздел 2.5.3). Рентгенофазовый анализ проводили аналогично, как описано в разделах 2.5.4 и 2.6.

Исследование фазовой диаграммы системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  проводили от 0 до 100 мас. %  $\text{AgI}$  в бромиде серебра с шагом в 10 мас. % при температуре от 25 до 600 °С (от 298 до 873 К) при давлении 1 атм. В



областях от 30 до 40 мас. % и от 80 до 100 мас. % AgI в AgBr шаг уменьшался до 5 мас. % для упрощения построения диаграммы. Первоначально фазовая диаграмма изучалась в мас. %, что исключало дополнительные расчеты при подготовке образцов. В дальнейшем, все составы в мас. % были переведены в мол. %. На рис. 2.30 приведена построенная диаграмма плавокости системы AgBr – AgI.

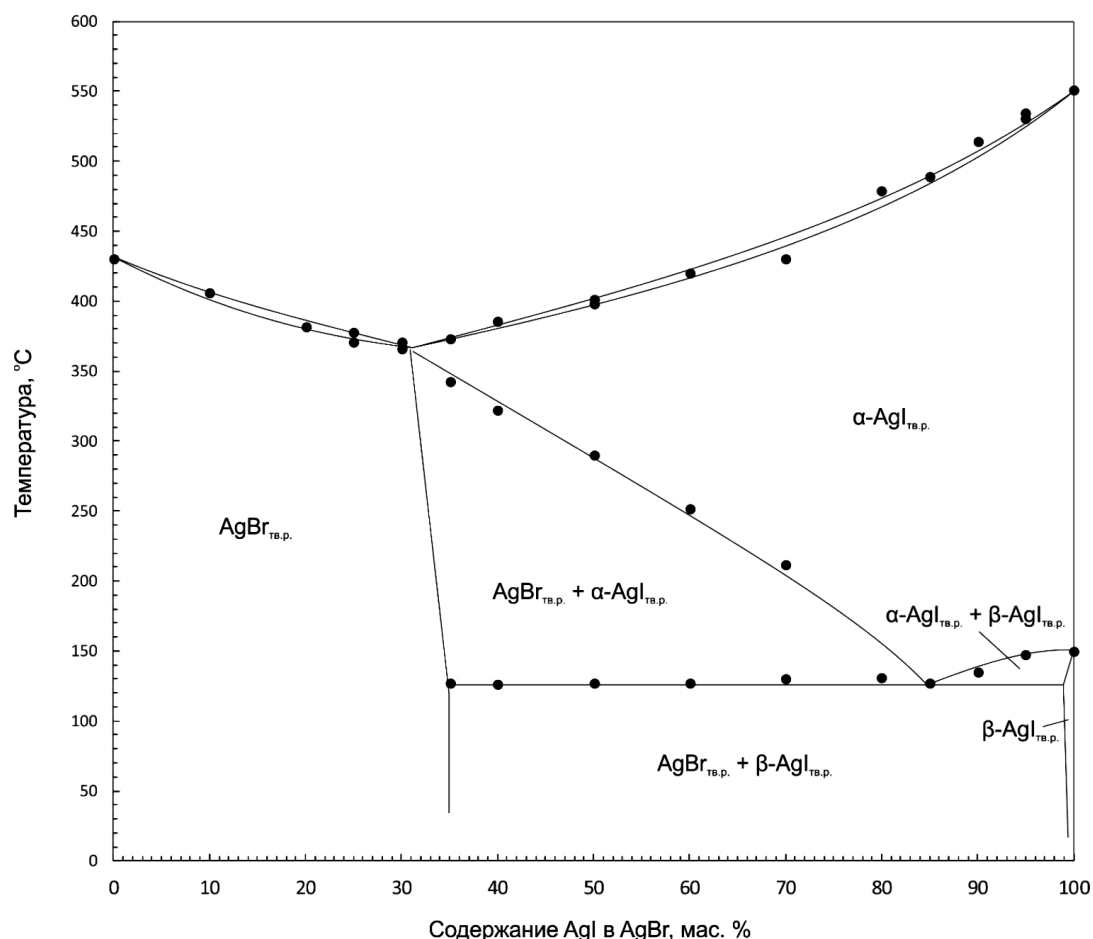


Рис. 2.30. Фазовая диаграмма системы AgBr – AgI (*ss – solid solution*)

Как уже говорилось ранее, целью изучения фазовой диаграммы системы AgBr – AgI являлось уточнение областей существования устойчивых твердых растворов для подбора режимов и выращивания монокристаллов и построения на изотермическом сечении AgBr – AgI – TII – TIBr областей, где возможно выращивать монокристаллы. Проведенные исследования показали, что в данной фазовой диаграмме в температурном интервале 25–432 °C (298–705 K) от 0 до 40 мол. % существуют устойчивые твердые растворы на основе бромида серебра, легированные AgI (область I), в области II от 40 до 96 мол. % и температуре 25–130 °C (298–403 K) присутствует смесь двух

фаз, твердого раствора AgBr и  $\beta$ -модификация иодида серебра, а от 96 мол. % AgI в AgBr и до чистого иодида серебра (область III) наблюдается смесь двух кристаллических фаз AgI в  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификациях. Обе низкотемпературные фазы  $\beta$ - и  $\gamma$ -AgI (область III) при температуре выше 149 °C (422 K) переходят в  $\alpha$ -модификацию AgI (область IV), которая сохраняется вплоть до температуры плавления иодида серебра, которая составляет 552 °C (825 K). В области II при температуре выше 130 °C (403 K) в концентрационном диапазоне от 40 до 88 мол. % также происходит перекристаллизация фазы  $\beta$ -AgI в  $\alpha$ -AgI при сохранении фазы твердого раствора AgBr (область V). В области VI существует смесь  $\beta$ - и  $\alpha$ -AgI. В области VII присутствует смесь двух фаз, включая расплав и твердый раствор AgBr, а в области VIII – расплав и фаза  $\alpha$ -AgI. Область IX характеризуется наличием расплава системы AgBr – AgI.

Наличие твердого раствора на основе AgBr, легированного AgI (область I), было подтверждено рентгенофазовым анализом (рис. 2.31). На рис. 2.31 представлены рентгенограммы образцов 3, 13, 25, 36 мол. % AgI в AgBr, а также штрих-диаграммы чистых AgBr и AgI. Установлено, что в образцах 3, 13, 25 мол. % AgI в AgBr присутствует одна низкотемпературная кубическая фаза структурного типа NaCl (характерная для AgBr). Несмотря на то, что по результатам ДТА граничный твердый раствор на основе AgBr должен существовать вплоть до 40 мол. % AgI в AgBr, в образце с 36 мол. % AgI в AgBr присутствует небольшое количество фазы на основе AgI. Это объясняется недостаточной гомогенизацией подготовленной шихты с высоким содержанием AgI при установленных режимах синтеза (отметим, что у всех образцов были идентичные условия и время синтеза). В пользу варианта с недостаточной гомогенизацией образцов с высоким содержанием AgI говорит заметное уширение пиков у образца с 25 мол. % AgI в AgBr. В связи с этим установлено, что с увеличением концентрации AgI для получения более качественных образцов необходимо увеличивать количество циклов перекристаллизации и уменьшить скорость синтеза, для того чтобы добиться необходимой степени гомогенизации.

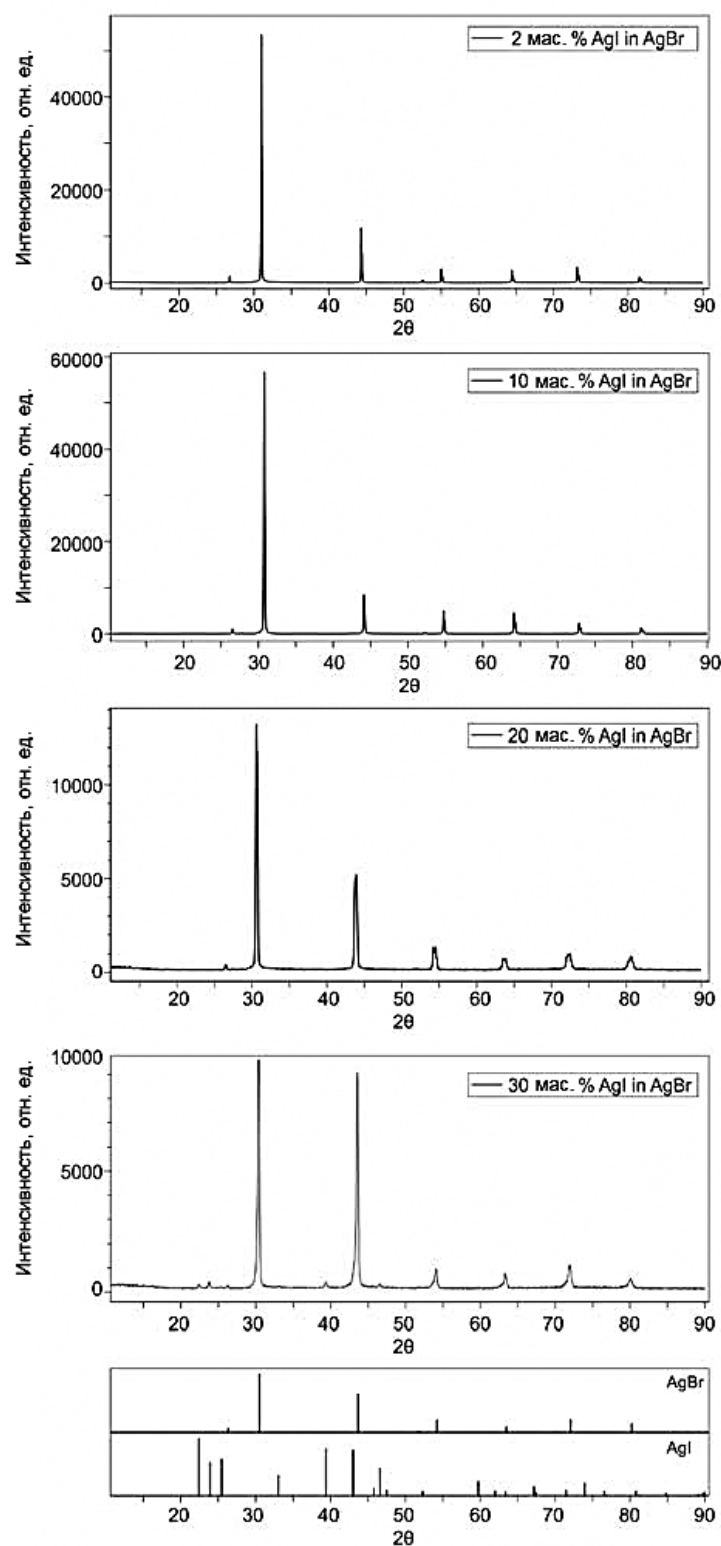


Рис. 2.31. Рентгенограммы твердых растворов системы AgBr – AgI

В результате обработки рентгенограмм были также посчитаны параметры решётки для полученных твердых растворов (табл. 2.14). Из табл. 2.14 видно, что наблюдается близкая к линейной зависимость

между параметрами кристаллической решётки и концентрацией отдельных её элементов, т. е. выполняется закон Вегарда. Данный факт подтверждает встраивание в кристаллическую решетку бромида серебра легирующего компонента, которым выступает AgI, т. е. происходит образование твердого раствора заданного состава.

Таблица 2.14

Зависимость параметров решетки системы AgBr – AgI от состава

Состав	AgBr	3 мол. % AgI в AgBr	13 мол. % AgI в AgBr	25 мол. % AgI в AgBr	36 мол. % AgI в AgBr
Параметры решетки $Fm\bar{3}m$ , Å	5,7745	5,7870	5,7995	5,8529	5,8563

Что касается областей II – VI, то существование в них тех или иных фаз было изучено и подтверждено в работах [104, 105, 51] и установлено, что  $\alpha$ -AgI имеет объемно центрированную кубическую решетку (пространственная группа  $Im\bar{3}m$  [106–109]),  $\beta$ -AgI – гексагональную решетку структурного типа вюрцита ( $P6_3mc$  [107–109]), а  $\gamma$ -AgI имеет гранецентрированную кубическую решетку типа сфалерита ( $F43m$  [107, 109]).

## 2.9. Определение областей гомогенности изотермического сечения AgBr – AgI – TlBr – TlI концентрационного тетраэдра Ag – Tl – Br – I

На изотермическом сечении AgBr – AgI – TlBr – TlI (рис. 2.32) показаны области, в которых возможно выращивать монокристаллы для изготовления из них оптических изделий и синтезировать оптическую кристаллическую керамику. Первая область (левая, желтая) – область граничного твердого раствора  $Tl_xAg_{1-x}Br_{1-x}I_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) на основе твердого раствора AgBr – AgI (до 40 мол. % AgI в AgBr), легированная таллием. Во второй области составов (правой, красной) можно выращивать монокристаллы для оптики со структурным типом CsCl. В ней существует механическая смесь двух фаз  $Tl_xAg_{1-x}Br_{1-x}I_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $Tl_2AgBr_{3-x}I_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). При получении высокочистого однофазного сырья методом ТЗКС, правильном подборе режимов роста кристаллов удастся в полном объеме оттеснить из растущего кристалла фазу  $Tl_2AgBr_{3-x}I_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ).

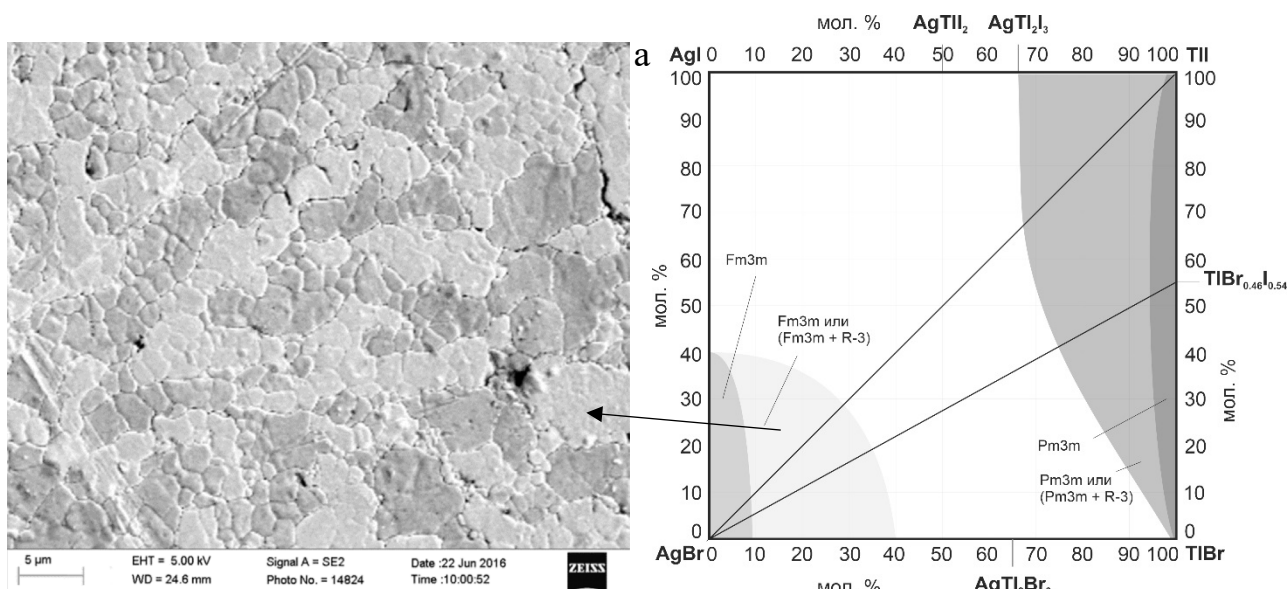


Рис. 2.32. Изотермическое сечение  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$  (b) и морфология керамики полученная на микроскопе *SEM* (a). Изученные фазовые диаграммы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ; с предполагаемыми областями в которой возможно выращивать монокристаллы и керамику на основе  $\text{AgBr}$ , структурный тип  $\text{NaCl}$  и на основе  $\text{TlBr} - \text{TlI}$ , структурный тип  $\text{CsCl}$

## Выводы по главе 2

Проведены фундаментальные исследования по выявлению в температурном интервале от 298 до 723 К при давлении 1 атм гомогенных и гетерогенных областей существования твердых растворов на диаграммах плавкости новых систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , которые являются квазибинарными сечениями разреза  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$  концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ .

Установлены низкотемпературные (298 К) области существования твердых растворов на диаграммах плавкости систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  согласно которым, кроме выращивания монокристаллов на основе гомогенных областей, получают высокопрозрачную без окон поглощения в диапазоне от 0,4 до 60,0 мкм оптическую гетерофазную керамику на основе двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отвечающих составам гомогенных и гетерогенных областей.

Изучен и определен оптический диапазон прозрачности от 0,46 до 60,0 мкм для монокристаллов и керамики в зависимости от состава. Установлено, что с увеличением количества в кристаллических материалах тяжелых по молекулярной массе  $\text{AgI}$ ,  $\text{TlI}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , а также

с заменой брома на йод длинноволновый край поглощения расширяется, а коротковолновый край смещается от 0,46 до 0,56 мкм.

### **Задачи на описание и построение диаграмм фазовых равновесий «температура – состав» и проведение расчетов на их основе**

Проблема получения высокочистых кристаллов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия является весьма актуальной. Один из этапов решения этой проблемы – изучение фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем. Естественно, что специалисты в области получения материалов и монокристаллов должны владеть методами анализа этих диаграмм состояния.

В предлагаемых задачах объектами исследования являются двухкомпонентные гетерогенные системы твердое – жидкость, состоящие из галогенидов одновалентных металлов. Задачи предусматривают широкое использование изобарических диаграмм фазовых равновесий и требуют определения числа и вида фаз, их состава, вариантности систем в разных точках и областях диаграммы, расчета чисел молей или масс сосуществующих фаз и отдельных компонентов в каждой фазе. Для некоторых систем требуется выполнить расчет коэффициентов активности компонентов в приближении совершенных растворов и сравнить их результаты с опытными данными.

#### ***Задача № 1***

Используя изобарическую диаграмму состояния  $T - N_2$  или  $T - \varphi_2$  системы, указанной в табл. 2.15, выполните представленные ниже задания.

1. Охарактеризуйте взаимную растворимость компонентов, составляющих систему, в жидком и твердом состояниях.

2. Опишите влияние на температуру начала кристаллизации и температуру плавления концентрации 2-го компонента в системе.

3. Отметьте особые точки на диаграмме, определите число фаз и их состав, рассчитайте вариантность системы в этих точках.

4. Укажите число фаз и их состав в системе с концентрацией 2-го компонента, равной  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

5. Схематично изобразите кривые охлаждения для системы с концентрациями 2-го компонента, равными  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Рассчитайте вариантность системы на разных участках кривых охлаждения.

6. Для расплава, содержащего  $m_1$  кг 1-го компонента и  $m_2$  кг 2-го компонента, найдите температуру начала и конца кристаллизации. Рассчитайте массы равновесных фаз в этой системе при температуре  $T_2$ .

### **Задача № 2**

На рис. 2.33–2.43 приведены изобарические диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

1. Проанализируйте изобарическую диаграмму состояния  $T - N_2$  системы, указанной в табл. 2.16. Охарактеризуйте взаимную растворимость компонентов в жидком и твердом состоянии, ее зависимость от  $N_2$ . Опишите отдельные области на этой диаграмме (сколько фаз, какие), линии (название, какую зависимость выражают) и характерные точки.

2. Проследите за изменением состояния системы с  $N_2 = a$  и  $N_2 = b$  от  $T_1$  до  $T_2$ . Какие фазы находятся в равновесии, какова вариантность при  $T = T_1$ ? Как изменится число фаз, их состав и вариантности системы при изменении температуры до  $T_2$ ?

3. Определите, сколько фаз имеет система с  $N_2 = d$  при  $T = T_2$ . При какой температуре начинается ее плавление? Каков состав первых капель жидкости? При какой температуре система расплавится полностью?

4. Рассчитайте массы фаз, находящихся в равновесии в системе с  $N_2 = a$  при  $T = T_3$ , при общей массе системы 1 кг. Рассчитайте также массу 2-го компонента в каждой фазе.

### **Задача № 3**

Используя изобарическую диаграмму состояния  $T - N_2$  или  $T - \varphi_2$  (рис. 2.33–2.43) двухкомпонентной системы, указанной в табл. 2.17, выполните представленные ниже задания.

1. Охарактеризуйте взаимную растворимость компонентов в твердом и жидком состояниях.

2. Укажите, какую зависимость выражают линии диаграммы. Как они называются?

3. Опишите состояние системы в различных областях и характерных точках диаграммы.

4. Схематично изобразите кривые охлаждения расплавов с концентрациями 2-го компонента, равными  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (табл. 2.17, вид концентрационной шкалы указан на соответствующей диаграмме). Рассчитайте вариантность системы на разных участках этих кривых.

5. Рассчитайте массу жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесной системе с массой  $m$  кг и концентрацией 2-го компонента, равной  $b$  при температуре  $T$ . Рассчитайте также массу 2-го компонента в каждой фазе.

6. Определите, сколько и какого компонента надо добавить к системе, указанной в пункте 5, чтобы получить расплав, кристаллизующийся при минимальной температуре.

#### **Задача № 4**

Используя данные о температурах начала кристаллизации расплавов разного состава в системах, диаграммы  $T - N_2$  которых даны на рис. 2.33–2.42, выполните представленные ниже задания.

1. Рассчитайте коэффициент активности одного из компонентов в расплавах с  $N_2$ , равными  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  (табл. 2.18).

2. Изобразите зависимость  $\gamma_k^{\text{ж}}(N_k^{\text{ж}})$  графически.

3. Для заданных значений  $N_2$  рассчитайте температуру начала кристаллизации компонента из расплавов в предположении, что жидкая фаза представляет собой совершенный раствор. Используя полученные значения, вычислите понижение температуры кристаллизации компонента из заданных расплавов  $\Delta T_{\text{кр}}$  и сравните их с опытными значениями, определив последние по диаграмме.

#### **Задача № 5**

По диаграммам состояния  $T - N_2$  (рис. 2.33–2.42) выполните представленные ниже задания.

1. Определите состав расплавов (концентрации компонентов в них), кристаллизующихся при заданных температурах  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  (табл. 2.19).

2. Используя эти данные, рассчитайте коэффициент активности одного из компонентов в расплавах.

3. Для указанных расплавов определите по диаграмме опытные значения понижения температуры кристаллизации компонента, кото-



рый присутствует в твердой и жидкой фазах. Рассчитайте эти же значения теоретически в предположении, что раствор идеальный разбавленный.

### **Задача № 6**

Используя данные о температурах кристаллизации расплавов разного состава в системах, изобарические диаграммы которых приведены на рис. 2.33–2.43, выполните представленные ниже задания.

1. Рассчитайте отношение коэффициентов активностей  $\frac{\gamma_k^{\text{ж}}}{\gamma_k^{\text{тв}}}$  одного из компонентов в жидкой и твердой фазах (вид системы и вид компонента указаны в табл. 2.20) в интервале  $N_k$  от 0 до 1 с шагом 0,1.

2. Исходя из интегральной формы закона смещения фазового равновесия при постоянном давлении

$$\ln \frac{N_k^{\text{ж}} \cdot \gamma_k^{\text{ж}}}{N_k^{\text{тв}} \cdot \gamma_k^{\text{тв}}} = - \frac{\Delta h_k^{\text{о ж}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_k^{\text{о}}} \right), \quad (2.5)$$

получите уравнение кривых ликвидуса и солидуса в форме  $N_2^{\text{ж}}(T)$  и  $N_2^{\text{тв}}(T)$ .

3. Рассчитайте по полученным уравнениям зависимости  $N_2^{\text{ж}}(T)$  и  $N_2^{\text{тв}}(T)$ , допустив, что жидкая и твердая фазы являются совершенными растворами (значение температур взять из соответствующих диаграмм).

4. Изобразите полученные зависимости в виде графиков  $T - N_k^{\text{ж}}$ ,  $T - N_k^{\text{тв}}$  и сравните их с реальными.

### **Задача № 7**

Используя диаграмму состояния двухкомпонентной системы (табл. 2.21 и рис. 2.33–2.36), рассчитайте графически теплоту плавления компонента, указанного в табл. 2.21, предполагая раствор совершенным.

## Исходные данные для решения задач

Таблица 2.15

Значения концентраций 2-го компонента, температур  
и масс компонентов для решения задачи № 1

№ п/п	Система	<i>a</i> , %	<i>b</i> , %	<i>c</i> , %	<i>T</i> <sub>1</sub> , °C	<i>T</i> <sub>2</sub> , °C	<i>m</i> <sub>1</sub> , кг	<i>m</i> <sub>2</sub> , кг
1	KCl – AgCl	10,0	40	70	650	400	1,0	1,30
2	NaCl – AgCl	10,0	40	80	900	600	0,5	0,82
3	KCl – TlCl	10,0	30	60	650	550	0,3	1,50
4	AgCl – AgBr	55,0	70	97	500	415	0,5	0,61
5	TlCl – TlBr	10,0	60	25	440	425	1,0	1,50
6	TlBr – TlI	25,0	50	90	450	430	0,2	1,80
7	AgCl – AgI	25,0	50	75	400	275	0,4	0,22
8	AgBr – AgI	12,5	25	70	350	450	1,0	2,90
9	LiCl – AgCl	10,0	30	70	600	460	0,5	3,90
10	AgCl – TlCl	20,0	50	70	450	300	2,0	0,84
11	LiCl – NaCl	20,0	50	70	700	600	1,0	1,40
12	KCl – AgCl	20,0	50	90	700	350	0,5	8,70
13	TlBr – TlI	15,0	40	90	450	435	1,0	0,18
14	AgCl – AgI	20,0	40	75	400	225	0,3	0,33
15	AgBr – AgI	10,0	25	75	400	300	0,5	0,21
16	LiCl – AgCl	5,0	40	80	550	475	2,0	4,50
17	AgCl – TlCl	10,0	50	80	350	175	1,0	6,70
18	LiCl – NaCl	10,0	60	75	700	625	0,5	1,00

Таблица 2.16

Значения концентраций 2-го компонента и температур системы  
для решения задачи № 2

№ п/п	Система	$a, \%$	$b, \%$	$d, \%$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
1	AgCl – AgI	5,0	75	25	500	200	375
2	AgCl – AgI	75,0	40	60	475	175	350
3	AgCl – AgI	25,0	55	80	400	200	325
4	AgCl – AgI	37,5	90	75	550	175	175
5	AgBr – AgI	10,0	50	25	450	200	400
6	AgBr – AgI	12,5	60	75	475	300	380
7	AgBr – AgI	50,0	75	40	500	250	200
8	AgBr – AgI	70,0	15	50	475	200	450
9	LiCl – AgCl	10,0	40	30	625	450	575
10	LiCl – AgCl	30,0	80	10	600	425	500
11	LiCl – AgCl	40,0	10	70	625	425	525
12	LiCl – AgCl	20,0	60	80	600	425	425
13	AgCl – TlCl	10,0	40	55	500	150	300
14	AgCl – TlCl	20,0	50	80	500	150	250
15	AgCl – TlCl	80,0	30	40	500	150	300
16	AgCl – TlCl	50,0	90	20	500	150	225

Таблица 2.17

Значение концентраций 2-го компонента, температуры  
и массы системы для решения задачи № 3

№ п/п	Система	$a, \%$	$b, \%$	$c, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{кг}$
1	AgCl – AgBr	0	10	90	445	1,0
2	AgCl – AgBr	20	50	100	420	0,5
3	AgCl – AgBr	30	90	75	415	0,2
4	AgCl – AgBr	10	40	75	425	2,0
5	TlCl – TlBr	10	60	30	425	1,5
6	TlCl – TlBr	20	80	100	437	2,0
7	TlCl – TlBr	0	70	90	430	0,5
8	TlCl – TlBr	30	50	100	423	1,0
9	TlBr – TlI	0	15	80	435	0,2
10	TlBr – TlI	10	30	58	423	0,5
11	TlBr – TlI	20	80	100	420	1,5
12	TlBr – TlI	58	25	80	425	2,0
13	LiCl – NaCl	0	50	90	600	0,5
14	LiCl – NaCl	10	60	100	625	1,0
15	LiCl – NaCl	25	10	80	575	1,5
16	LiCl – NaCl	40	70	100	675	0,5

Таблица 2.18

Значения мольных долей 2-го компонента для решения задачи № 4

№ п/п	Система	$a$	$b$	$c$	$d$
1	KCl – AgCl	0,75	0,80	0,85	0,90
2	KCl – AgCl	0,10	0,25	0,40	0,55
3	KCl – AgCl	0,15	0,30	0,50	0,60
4	AgCl – TlCl	0,10	0,20	0,30	0,35
5	AgCl – TlCl	0,65	0,75	0,85	0,95
6	AgCl – TlCl	0,60	0,70	0,80	0,90
7	AgCl – TlCl	0,05	0,15	0,25	0,35

Таблица 2.19

Значения температур, °C, для решения задачи № 5

№ п/п	Система	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
1	KCl – AgCl	700	600	500
2	KCl – AgCl	500	400	–
3	KCl – AgCl	650	550	475
4	AgCl – TlCl	400	300	–
5	AgCl – TlCl	375	280	–
6	KCl – AgCl	–	550	350
7	AgCl – TlCl	–	350	300

Таблица 2.20

Вид систем и вид компонентов для решения задачи № 6

№ п/п	Система	Компонент	№ п/п	Система	Компонент
1	NaCl – AgCl	AgCl	8	NaCl – AgCl	NaCl
2	KCl – TlCl	TlCl	9	AgCl – AgBr	AgBr
3	AgBr – AgI	AgI	10	TlCl – TlBr	TlBr
4	LiCl – NaCl	NaCl	11	TlBr – TlI	TlI
5	LiCl – NaCl	LiCl	12	AgCl – AgBr	AgCl
6	AgBr – AgI	AgBr	13	TlCl – TlBr	TlCl
7	KCl – TlCl	KCl	14	TlBr – TlI	TlI

Таблица 2.21

Вид систем и вид компонентов для решения задачи № 7

№ п/п	Система	Компонент
1	KCl – AgCl	AgCl
2	KCl – AgCl	KCl
3	NaCl – AgCl	AgCl
4	NaCl – AgCl	NaCl
5	KCl – TlCl	TlCl
6	KCl – TlCl	KCl
7	AgCl – TlCl	AgCl
8	AgCl – TlCl	TlCl

**Изобарические диаграммы состояния  $T, ^\circ\text{C} - N_2, \%$  (мол. %) или  $T, ^\circ\text{C} - \varphi_2, \%$  (мас. %) двухкомпонентных систем (галогенидов металлов)**

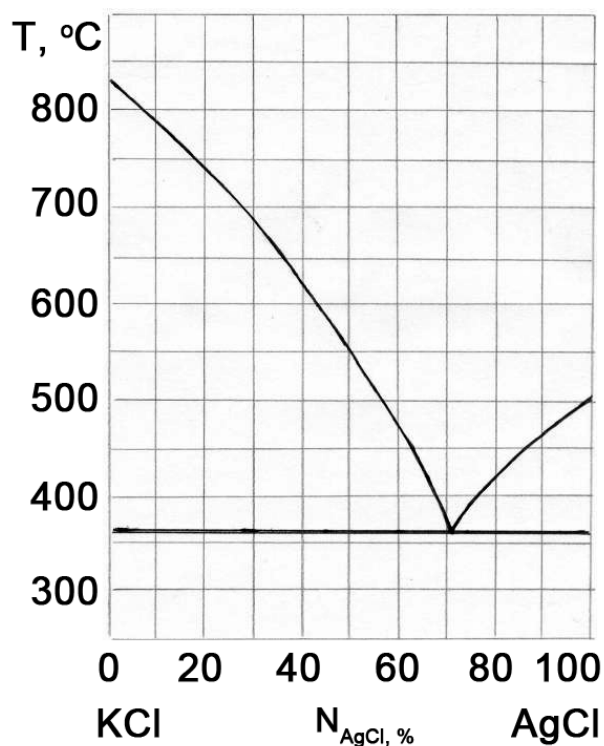


Рис. 2.33. Система KCl – AgCl

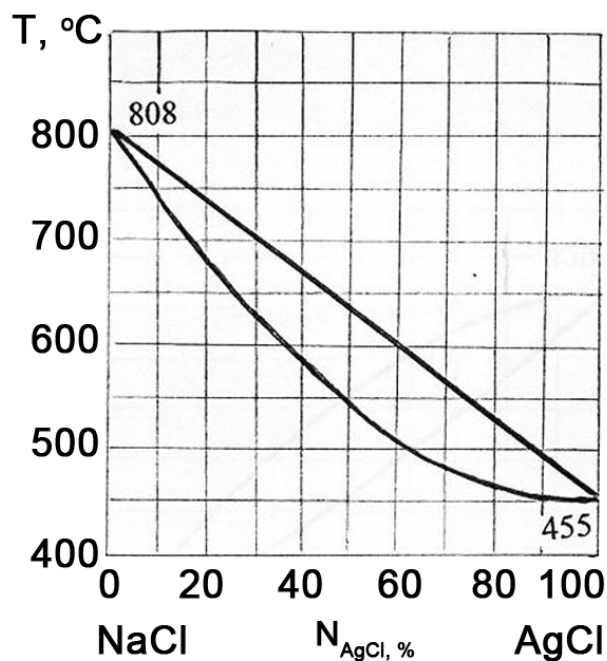


Рис. 2.34. Система NaCl – AgCl

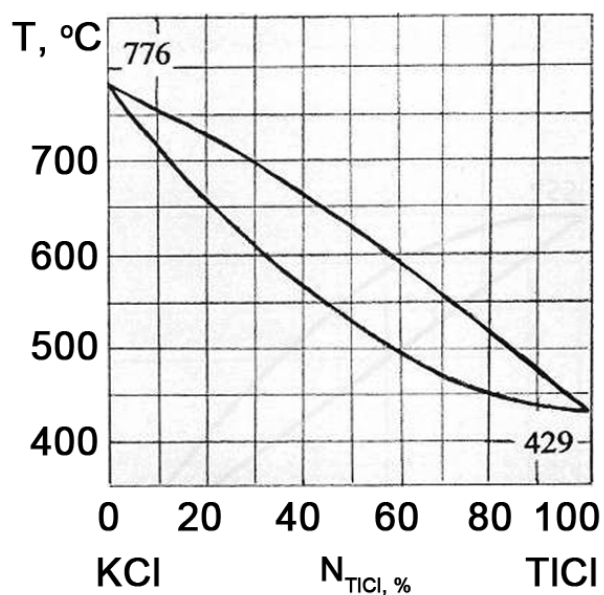


Рис. 2.35. Система KCl – TlCl

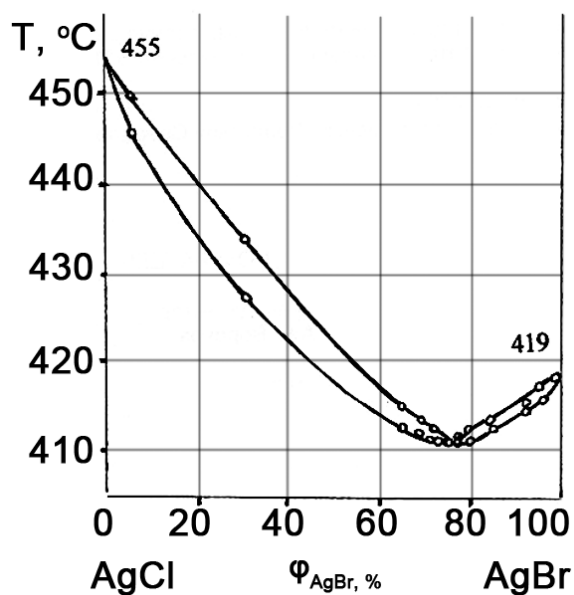


Рис. 2.36. Система AgCl – AgBr

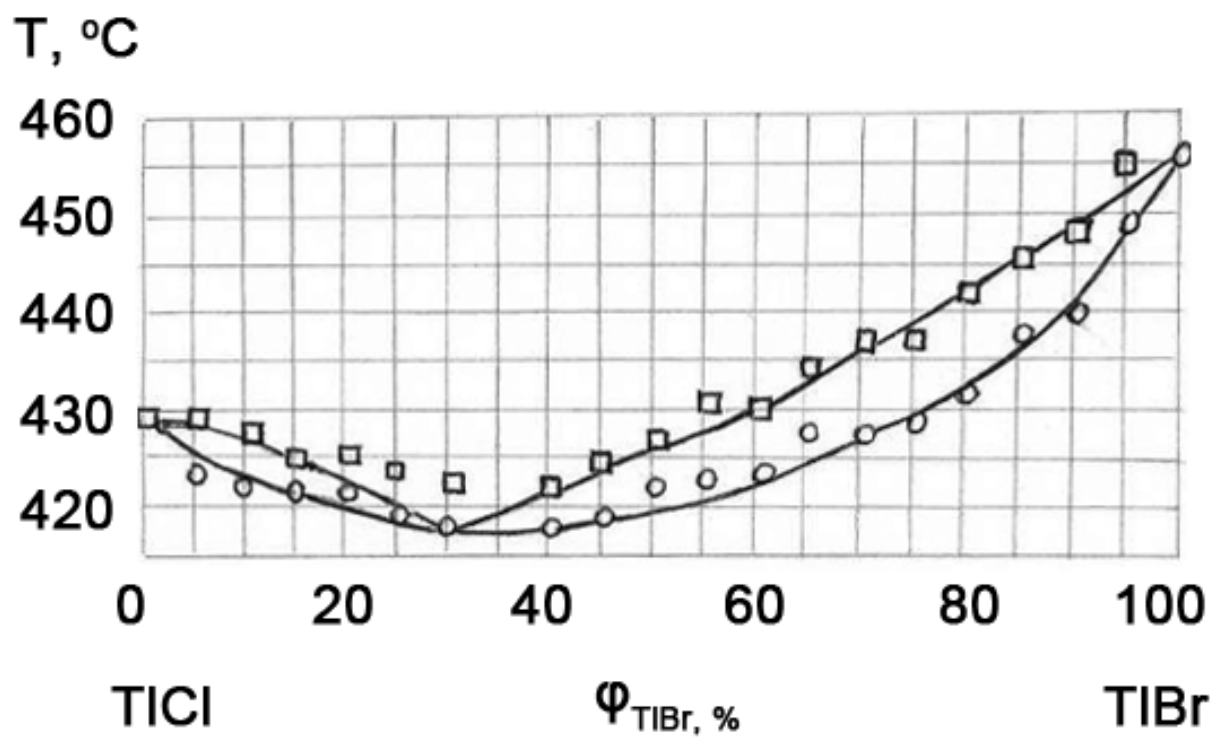


Рис. 2.37. Система TlCl – TlBr

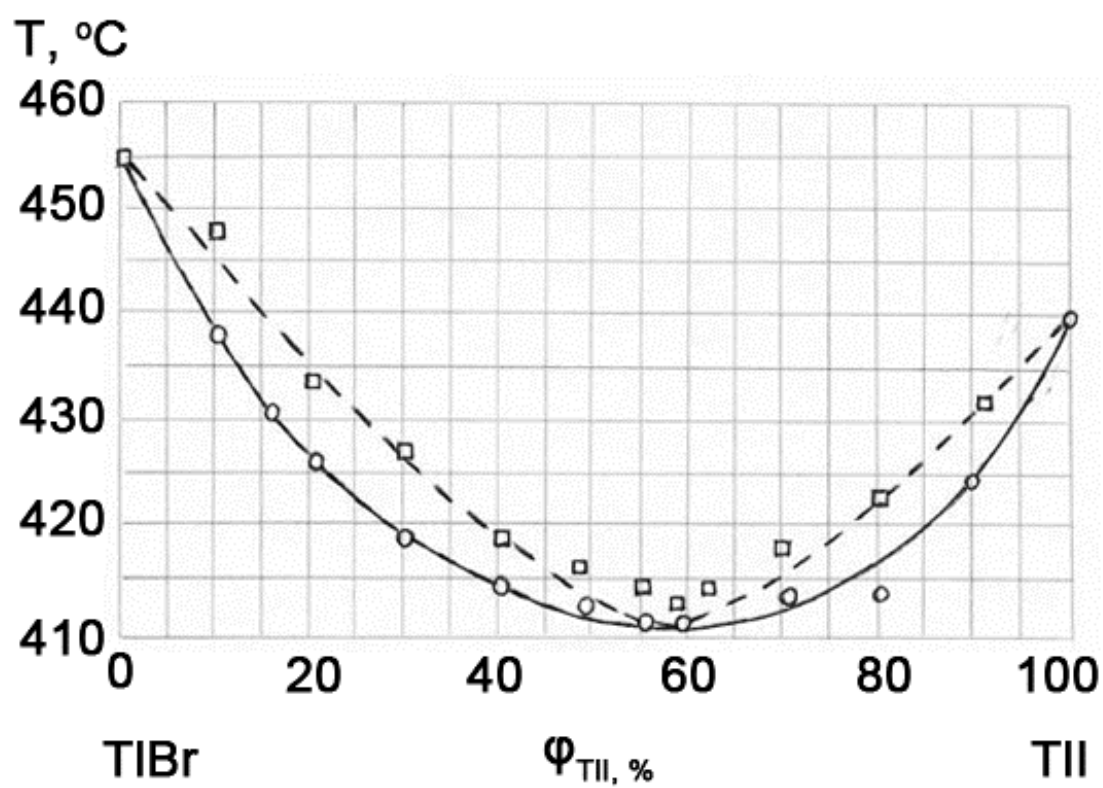


Рис. 2.38. Система TlBr – TlI

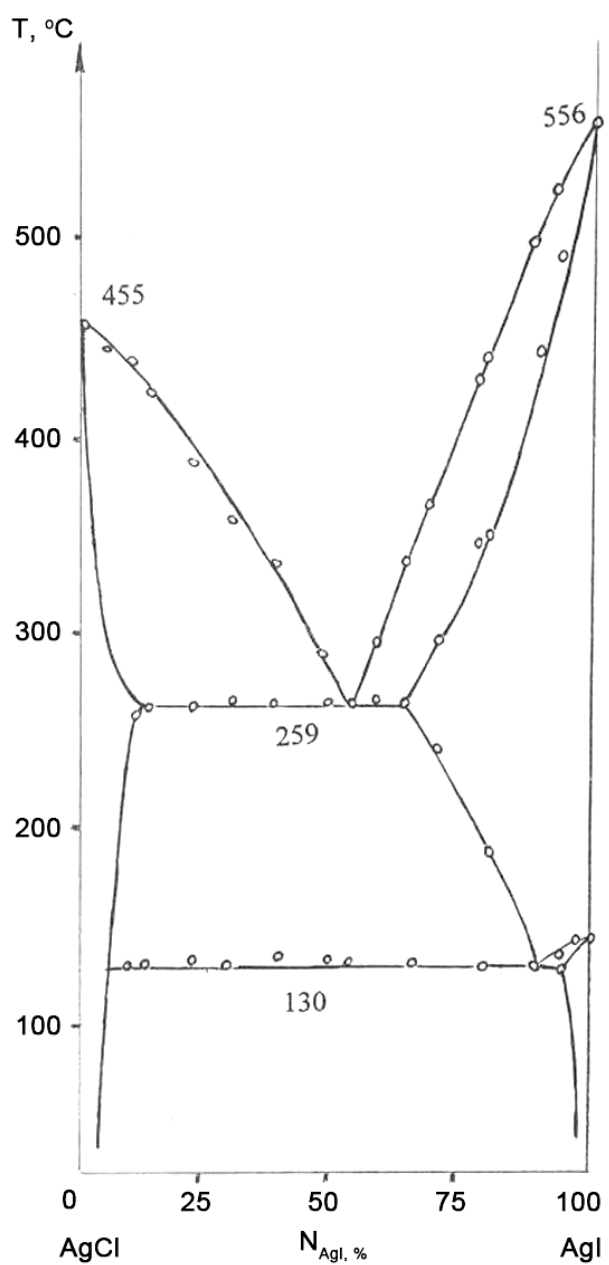


Рис. 2.39. Система AgCl – AgI

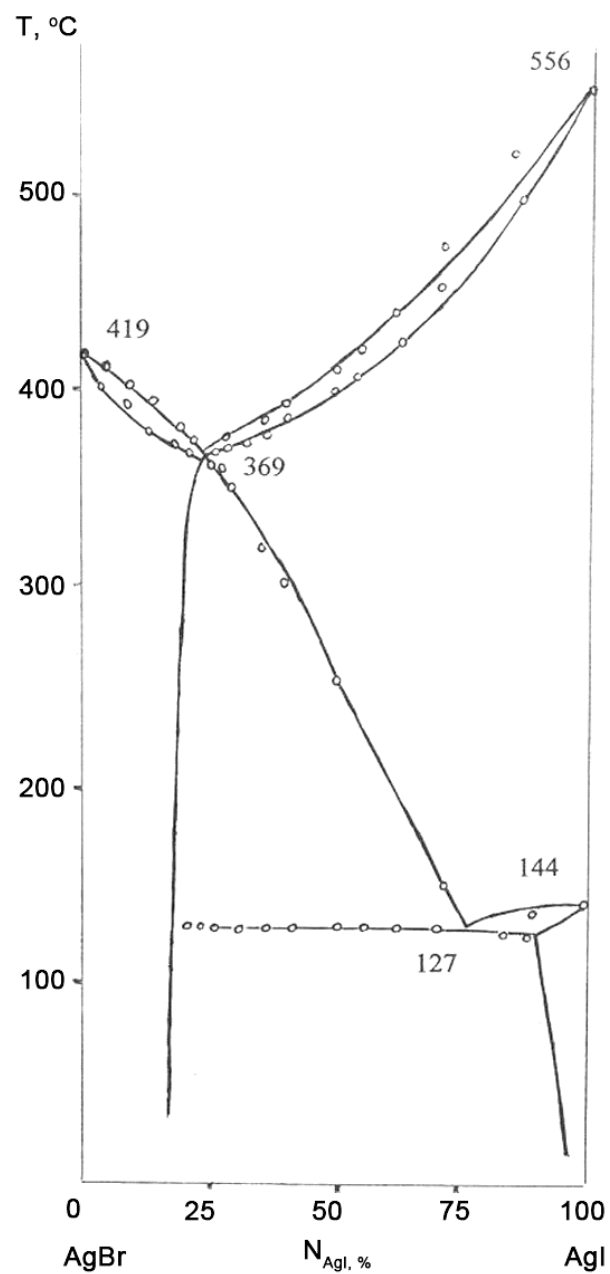


Рис. 2.40. Система AgBr – AgI



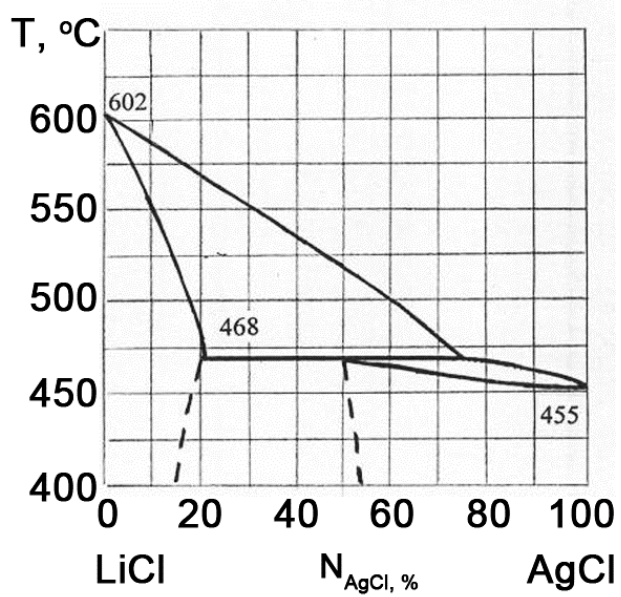


Рис. 2.41. Система LiCl – AgCl

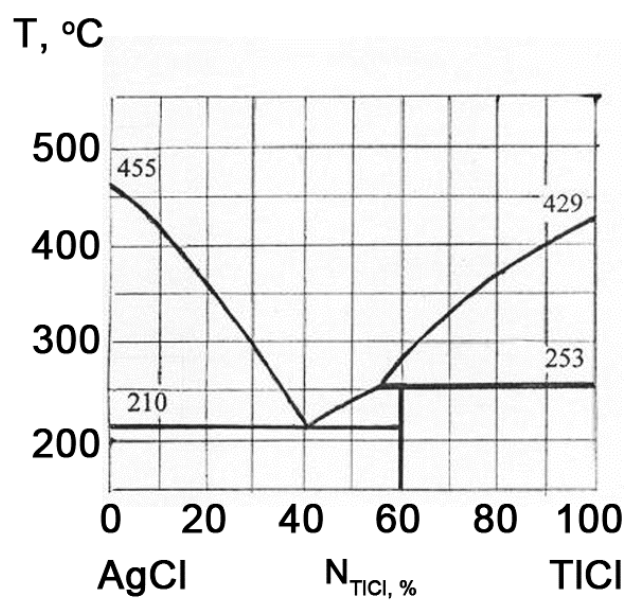


Рис. 2.42. Система AgCl – TlCl

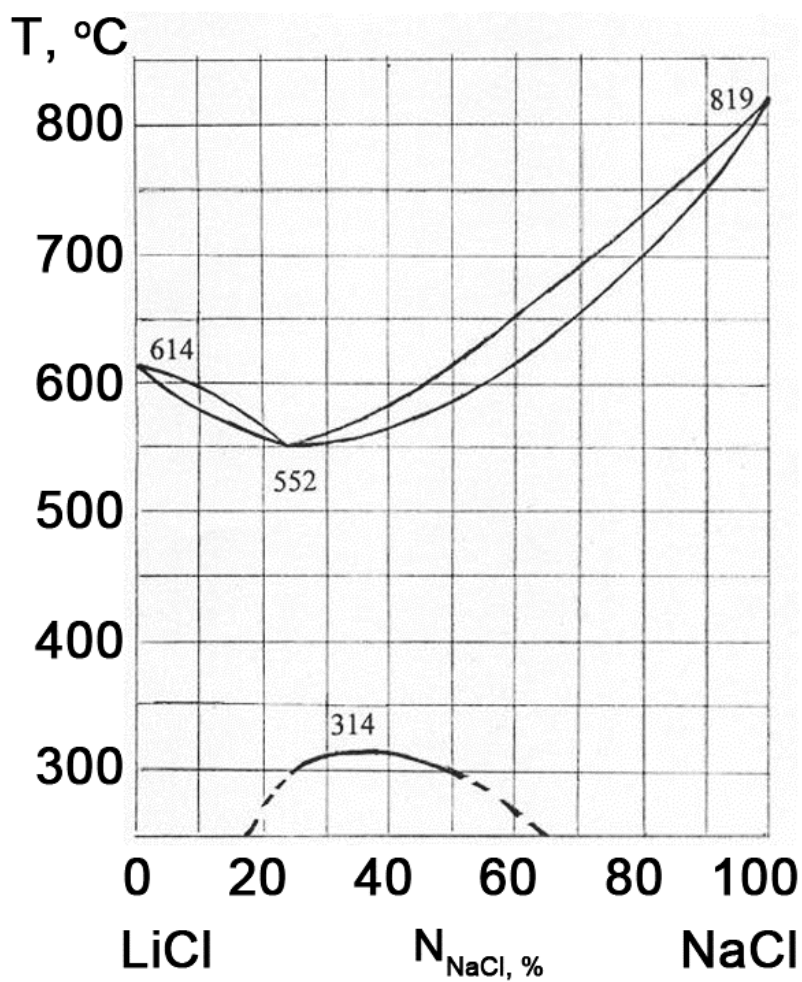


Рис. 2.43. Система LiCl – NaCl

## Список библиографических ссылок к главе 2

1. Гауэр Дж. Оптические системы связи. М. : Радио и связь, 1989. 499 с.
2. Медвиндер, Дж. Э. Волоконные световоды для передачи информации / Дж. Э. Медвиндер. М. : Радио и связь, 1983. 336 с.
3. Кацуяма Т., Мацумура Х. Инфракрасные волоконные световоды. М. : Мир, 1992. 272 с.
4. Оценка минимальных оптических потерь в халькогенидных стеклах / Е. М. Дианов [и др.] // Квантовая электроника. 1982. Т. 9, № 4. С. 798-800.
5. Lines M.E. Scattering losses in optic fiber materials. II. Numerical estimates // Journal of Applied Physics. 1984. Vol. 55, № 11. P. 4058.
6. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М. : Наука, 1984. 174 с.
7. Поступление водорода в расплав селена из стенок кварцевого контейнера / В. Г. Борисевич [и др.] // Высокочистые вещества. 1991. № 3. С. 82.
8. Получение высокочистых халькоидидных стекол систем Ge – Sb – S(Se) – I / А. П. Вельмузов [и др.] // Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение: тезисы докладов XIV конференции. Н. Новгород : Издательство Института химии высокочистых веществ РАН, 2011. С. 21-22.
9. Получение и исследование высокочистых стекол на основе селенида и теллурида германия / В. С. Ширяев [и др.] // Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение: тезисы докладов XIV конференции. Н. Новгород : Издательство Института химии высокочистых веществ РАН, 2011. С. 26.
10. Применение модели ассоциированных растворов для анализа тензиметрических и калориметрических данных в системе Ge – S – I / А. Д. Плехович [и др.] // Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение: тезисы докладов XIV конференции. Н. Новгород : Издательство Института химии высокочистых веществ РАН, 2011. С. 139
11. Способ получения особо чистых тугоплавких халькоидидных стекол : пат. 2467962 Рос. Федерации, МПК C03C3/32 / Чурбанов М. Ф., Сибиркин А. А., Вельмузов А. П., Ширяев В. С., Дианов Е. М., Плотниченко В. Г. : заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской

- академии наук; заявл. 28.04.2011 ; опубл. 27.11.2012, Бюл. 33. 5 с.
12. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М. : Мир, 1970. 312 с.
  13. Федоров П.П. Критерии образования фторидных стекол // Неорганические Материалы. 1997. Т. 33, № 12. С. 1415-1424.
  14. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Салимгареев Д.Д. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика : учебник. Екатеринбург : УМЦ УПИ, 2015. 215 с.
  15. Кристаллы для ИК-техники  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$  и световоды на их основе / Л.В. Жукова [и др.] // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 12. С. 1516-1521.
  16. Корсаков А.С., Жукова Л.В. Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики. LAP Lambert academic publishing, 2011. 146 с.
  17. Infrared fibers / G. Tao [et al.] // Advances in Optics and Photonics. 2015. Vol. 7. P. 379-458.
  18. Amorphous Materials Inc. Chalcogenide Glasses. URL: <http://www.amorphousmaterials.com/products/> (дата обращения: 20.11.2020).
  19. Weber M.J. Handbook of optical materials. Boca Raton : CRC Press, 2002. 499 p.
  20. Korth Cristalline GmbH. URL: <http://www.korth.de/index.php> (дата обращения: 20.11.2020).
  21. Термоаналитическое исследование систем  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  и  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  / В. В. Грознецкий [и др.] // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33, № 3. С. 711-713.
  22. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Врублевский Д.С. Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды : монография. Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. 280 с.
  23. Жукова Л.В. Высокочистые кристаллы галогенидов серебра: серебряная медаль ВДНХ СССР, удостоверение № 17604, постановление от 04.12.86.
  24. Уточнение диаграмм состояния системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  / В. В. Грознецкий [и др.] // Журнал неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 1033-1035.

25. Диаграммы фазовых равновесий кристаллы-расплав в гетерогенных системах на основе галогенидов металлов : учебное пособие / Л. В. Жукова [и др.]. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 61 с.
26. Takashi K., Tamaki S., Hazada S. Phase equilibria of AgCl – AgBr system // Solid State Ionics. 1984. Vol. 14. P.107-112.
27. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М. : Наука, 1977. 335 с.
28. Бергман А.Г., Генке Т. А. Техника. 1926. Т. 7. С.190.
29. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание / Е. М. Воронкова [и др.]. М. : Наука, 1965. 335 с.
30. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогениды, диаграммы плавкости. М. : Metallurgia, 1991. 288 с.
31. Химик. Сайт о химии. URL: <http://www.ximuk.ru> (дата обращения: 20.11.2020).
32. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. М. : Издательство стандартов, 1986. 240 с.
33. Koops R. Optische Baustoffe aus biërem Mischkristallen // Optik. 1948. Vol. 4. P. 298-304.
34. Smakula A., Kalnajs J., Sils J. // J. Opt. Soc. Amer. 1953. Vol. 43, № 8. P. 822.
35. Акустические кристаллы : справочник / А.А. Блистанов [и др.]; под ред. М.П. Шаскольской. М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 632 с.
36. Земцов А.В. Получение кристаллов КРС-5 (TlBr – TlI) и изучение некоторых их физических свойств : дис. ... кандидата хим. наук / Земцов А.В. МОП. 1955.
37. Научные труды Гиредмета. Исследование процессов получения солей и выращивание монокристаллов галогенидов таллия. М. : Metallurgia, 1970. Т. 29. 159 с.
38. Ильясов И.И., Рожковская Л.В., Бергман А.Г. // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2, № 8. С. 1883
39. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Врублевский Д.С. Материалы микро- и оптоэлектроники. Кристаллы и световоды : учебное пособие для вузов / под науч. ред. Б. В. Шульгина. М. : Юрайт, 2018. 279 с.
40. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М. : Высшая школа, 1976. 304 с.
41. Свойства элементов: справочник / под. ред. Г.В. Самсонова. М. : Metallurgia, 1978. 600 с.

42. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М. : Наука, 1971. 400 с.
43. Об электронной структуре кристалла  $\text{TlCl}$ . / Р. А. Эварестов [и др.] // Физика твердого тела. 1985. Т. 23, № 4. С. 1254-1256.
44. Синтез новых наноструктурированных кристаллов  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , в том числе легированных  $\text{TlI}$  / А. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. 2010. № 1. С. 69-72.
45. Жукова Л.В., Китаев Г.А., Козлов Ф.Н. Растворимость  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlI}$  и их твердых растворов в воде // Журнал физической химии. 1978. Т. 52, № 7. С. 1692-1695.
46. Китаев Г.А., Жукова Л.В., Козлов Ф.Н. Растворимость галогенидов таллия (I) и их твердых изоморфных смесей в полярных растворителях // Журнал физической химии. 1980. Т. 54, № 88. С. 2032-2036.
47. Жукова Л.В., Китаев Г.А., Козлов Ф.Н. Растворимость галогенидов таллия (I) в воде и неводных растворителях // Произведение растворимости : в справочнике. Новосибирск : Наука, 1983. С. 191.
48. Козлов Ф.Н., Китаев Г.А., Жукова Л.В. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) из водных растворов // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28, В. № 2. С. 482-486.
49. Термодинамические функции процессов растворения галогенидов одновалентного таллия и серебра в воде и галогенводородных кислотах / А. С. Корсаков [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 3. С. 27-36.
50. Hettner G., Leisegang G. Dispersion of Mixed Crystals  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  (KRS-5) and  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$  (KRS-6) in the Infrared // Optik. 1948. Vol. 3. P. 305-314.
51. Tilton L.W., Plyler K., Stephens R. E. Refractive indices of thallium bromide-iodide crystals for visible and infrared radiant energy // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1949. Vol. 43. P. 81-86.
52. Rodney W.S., Malitson I.H. Refraction and dispersion of thallium bromide iodide // Journal of the Optical Society of America. 1956. Vol. 46, № 11. P. 956-961.
53. Tropf A.Z., Thomas M.E., Tropf W.J. Optical properties of KRS-5 // Proceedings of the SPIE. 1997. Vol. 3060. P. 344-355.
54. АО «Гиредмет». Веб-узел Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». URL: <http://www.giredmet.ru/> (дата обращения: 20.11.2020).

55. Краснова Е.В., Биронт В.С. Тройные и многокомпонентные системы: Текст лекций. Красноярск : Издательство Сибирского федерального университета, 2008. 142 с.
56. Люпис К. Химическая термодинамика материалов : пер. с англ. / под редакцией Н. А. Ватолина, А. Я. Стомахина. М. : Металлургия, 1989. 503 с.
57. Жариков В. А. Основы физической геохимии. М. : Издательство МГУ, Наука, 2005. 656 с.
58. Корсаков А.С. Структура фотонно–кристаллических световодов на базе модифицированных галогенидсеребряных кристаллов и исследование их функциональных свойств : дис. ...доктора техн. наук : 01.04.05 / Корсаков Александр Сергеевич. Екатеринбург, 2017. 446 с.
59. Салимгареев Д.Д. Оптические свойства и применение кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  : дис. ...кандидата техн. наук : 01.04.05 / Салимгареев Дмитрий Дарисович. Екатеринбург, 2018. 155 с.
60. Корсаков В.С. Синтез кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ : структура, свойства, применение : дис. ... кандидата техн. наук : 05.17.02 / Корсаков Виктор Сергеевич. Екатеринбург, 2017. 172 с.
61. Phase diagram and thermodynamic properties of compounds of the  $\text{AgI} - \text{TlI} - \text{I}$  system / M. B. Babanly [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 524. P. 38-45.
62. The Silver Iodide-Thallium Iodide Pseudo-Binary System / J.W. Brightwel [et al.] // Physica Status Solidi (A). 1983. Vol. 79. P. 93-300.
63. Термодинамическое исследование иодидов серебра–таллия методом электродвижущих сил / М.Б. Бабанлы [et al.] // БГУ. 2011. № 3. С. 159-166.
64. Dombrovskaya N.S. // Zh. Obshch. Khim. 1993. Vol. 3. P. 291-308.
65. Hillebrecht H., Ade M. Trimere Einheiten  $[\text{Ag}_3\text{X}_8]^{5-}$  in  $\text{Tl}_2\text{AgCl}_3$  und  $\text{Tl}_2\text{AgBr}_3$  // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. Vol. 29. P. 23.
66. Phase diagrams of the  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$  and  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  systems studied by thermal analysis / M.A. Ol'skaya [et al.] // Nauchn. Tr. 1970. Vol. 29. P. 3-9.
67. Ресурс открытого доступа Crystallography open data base – COD. URL: <http://www.crystallography.net/cod/> (дата обращения: 20.11.2020).

68. Spreadborough J., Christian L.W. High-temperature X-ray diffractometer // *Journal of Scientific Instruments*. 1959. Vol. 36. P. 116-118.
69. Wyckoff R. W. G. *Crystal Structures*, Volume 1 Second edition. Interscience Publishers. Wiley, 1963. 467 p.
70. Takahashi H., Tamaki S., Sato S. Electron density distribution in AgBr / H. Takahashi, // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1987. Vol. 56. P. 3593-3597.
71. Hull S., Keen D.A. Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI Locality: synthetic Sample: P = 0.0 GPa, Phase II // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59. P. 750-761.
72. Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J. Single-crystal neutron-diffraction study of AgI // *Solid State Communications*. 1977. Vol. 24. P. 411-416.
73. Кочемировская С.В. Нанослоистые композитные материалы на основе халькогенидного стекла и иодида серебра : дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.21 / Кочемировская Светлана Валерьевна. Санкт-Петербург, 2017. 118 с.
74. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. Л. : Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.
75. Hysteresis in the  $\beta$ - $\alpha$  phase transition in silver iodide / J.G.P. Binner1 [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006. Vol. 84, № 2. P. 409-412.
76. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л. : Химия, 1974. 496 с.
77. Галогениды серебра. Химик. Сайт о химии. URL: <http://www.xumuk.ru/spravochnik/1876.html> (дата обращения: 20.11.2020).
78. Ресурс открытого доступа Materials Project. URL: <https://materialsproject.org/> (дата обращения: 20.11.2020).
78. Cubicciotti, D. The thallium-iodine phase diagram // *Journal of the Less Common Metals*. 1971. Vol. 24. P. 201-209.
79. Термодинамическое исследование диаграмм фазовых равновесий кристалл – расплав в гетерогенной системе AgBr – TlI / А. С. Корсаков [и др.] // *Расплавы*. 2010. № 6. С. 76-84.
80. Термодинамическое исследование кристаллов системы AgBr – TlI и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе / / А. С. Корсаков [и др.] // *Цветные металлы*. 2013. № 4. С. 62-66.

81. Crystals based on solid solution of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  for the manufacturing of IR fibers / A. Korsakov [et al.] // Chinese Optics Letters. 2015. Vol. 13, № 9. P. 090602.
82. Изучение диаграммы фазовых равновесий кристалл-расплав системы  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$  / А. С. Корсаков [и др.] // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение: тезисы докладов XV конференции и VII школы молодых ученых. Н. Новгород : Издательство Института химии высокочистых веществ РАН, 2013. С. 113-114.
83. Корсаков А.С., Жукова Л.В. Научные основы получения новых кристаллов и фотонных ИК-световодов на их основе // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.41, № 3. С. 22-35.
84. Моделирование структуры и исследование фазового равновесия новой системы  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$  / А. С. Корсаков [и др.] // Сборник тезисов докладов 17-ой научной школы-семинара «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники». Ульяновск : Издательство Ульяновского государственного технического университета, 2014. С. 183-184.
85. Новые кристаллы системы  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$  для ИК-диапазона от 0,4 до 45,0 мкм / А. С. Корсаков [и др.] // Сборник тезисов докладов XXIII Международной научной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте». Новороссийск : Издательство РИО ГМУ им. Адмирала Ф.Ф. Ушакова, 2015. С. 88-90.
86. Исследование фазовых равновесий и моделирование структуры системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  / А. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. 2014. № 8. С. 50-54.
87. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. М. : Мир, 1988. 558 с.
88. ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. М. : Издательство стандартов, 1998. 15 с.
89. ГОСТ 21553-76. Пластмассы. Методы определения температуры плавления. М. : Издательство стандартов, 2001. 14 с.
90. АО «Гиредмет». Веб-узел Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». URL: <http://www.giredmet.ru/ru/products/haloidtl/krs-5/>. (дата обращения: 20.11.2020).



91. Изучение процесса кристаллизации галогенидов одновалентного таллия и твёрдых растворов КРС–6, КРС–5 в воде и неводных растворителях / В. С. Корсаков [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.38, № 4. С. 1-8.
92. Способ получения высокочистых веществ : пат. 2160795 Рос. Федерации, МПК 7 C30B7/04, C30B29/12, B01D9/02, C01F17/00 / Жукова Л. В., Жуков В. В., Китаев Г. А. ; заявитель и патентообладатель Уральский государственный технический университет; заявл. 07.07.1999 ; опубл. 20.12.2000, Бюл. 33. 8 с.
93. Зелянский А.В., Жукова Л.В., Китаев Г.А. Растворимость AgCl, AgBr в галогенводородных кислотах // Неорганические материалы. 2001. Т. 37, № 5. С. 523-526.
94. Structure modeling and growing  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  crystals for infrared fiber optics / A. Korsakov [et al.] // Journal of Crystal Growth. 2014. Vol. 386. P. 4-99.
95. Булатов Н.К., Жукова Л.В., Гребнева А.А. Гидрохимический способ получения галогенидов металлов и их твердых растворов : учебное пособие. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 85 с.
96. Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В. Гидрохимический синтез твердых растворов  $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\text{т})$ . Физико-химические основы гидрохимического синтеза твердых растворов хлорид-бромид серебра. LAP Lambert academic publishing, 2012. 170 с.
97. Жукова Л.В., Китаев Г.А., Жуков В.В. Базовый способ в производстве оптических материалов // Высокочистые вещества и материалы для ИК-оптики. Н. Новгород, 1997. С. 66-68.
98. Теоретическое обоснование и экспериментальное исследование процесса термозонной кристаллизации-синтеза при получении высокочистых галогенидов серебра и одновалентного таллия / А. С. Корсаков [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 3. С. 18-26.
99. Способы получения волоконных световодов : пат. 2173867 Рос. Федерации, МПК 7 G 02 В 6/16, C 03 В 37/018. / Зелянский А. В., Копытов С. М., Жукова Л. В., Жуков В. В. ; заявитель и патентообладатель Уральский государственный технический университет; заявл. 10.05.2000 ; опубл. 20.09.2001, Бюл. 36. 2 с.
100. Methods for Phase Diagram Determination / ed. by J. C. Zhao. Amsterdam : Elsevier Science, 2007. 520 p.

101. Investigating the optical properties of polycrystalline  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and  $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$  for IR engineering / A. S. Korsakov [et al.] // *Applied Optics*. 2015. Vol. 54, № 26. P. 8004-8009.
102. Ормонт, Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М. : Высшая школа, 1973. 647 с.
103. Бушковин В.В. Современные методы исследования минерального вещества (термический и термолюминесцентный анализы) : учебное пособие. Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 1999. 38 с.
104. Takahashi H., Tamaki S., Harada S. Phase equilibria of AgI-AgBr system // *Solid State Ionics*. 1984. Vol. 14, № 2. P. 107-112.
105. Effect of AgBr on the electrical conductivity of  $\beta$ -AgI / J.F. Jurado [et al.] // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 156, № 1. P. 103-112.
106. Sattler K.D. 21st Century Nanoscience – A Handbook Exotic Nanostructures and Quantum Systems: Volume Five, 1st Edition. CRC Press, 2020. 488 p.
107. Sunandana C.S. Introduction to Solid State Ionics Phenomenology and Applications. CRC Press, 2015. 543 p.
108. Ramaswamy M., Werner W. Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors. Springer International Publishing, 2020. 373 p.
109. Kar K.K. Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations. Springer International Publishing, 2016. 686 p.

### **ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$**

Проблемы выращивания новых монокристаллов на основе квазибинарных систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  (КРС-5) решаются следующим образом. Во-первых, подбираются составы, соответствующие гомогенным областям существования твёрдых растворов при комнатных температурах, согласно изученным диаграммам плавкости (глава 2). Во-вторых, разрабатываются технологические приемы синтеза высокочистого сырья задаваемого состава и последующего роста монокристаллов на созданном в Уральском федеральном университете нестандартном оборудовании. При этом режимы роста разработаны конкретно для каждого химического состава монокристалла, что, в свою очередь, определяется также конструкцией ростовой печи. Кроме того, с учетом температур плавления и кристаллизации, скорости роста и создаваемого температурного градиента между зонами достигается слегка выпуклый фронт кристаллизации. Это обеспечивает выращивание высокочистых и совершенной структуры монокристаллов за счет оттеснения примесей в «шапку» кристалла и к стенкам контейнера.

Кроме выращивания монокристаллов на базе указанных квазибинарных систем, установлена возможность получения высокопрозрачной без окон поглощения в диапазоне от 0,46 до 60–65 мкм оптической кристаллической керамики, соединяющей кристаллические фазы двух и более твердых растворов, регулируемого состава системы  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ .

Важным этапом разработки оптических изделий и устройств на основе монокристаллов и высокопрозрачной оптической кристаллической керамики системы  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$  является компьютерное моделирование. Оно позволяет оптимизировать производство, снизить материальные и временные затраты.

Симуляция высокопрозрачной керамики в широком спектральном диапазоне заключается в моделировании ключевых параметров пропускания и преобразования проходящего излучения, а именно оптиче-

ского рассеяния, модового анализа, распространения электромагнитных волн с течением времени в непрерывном и импульсном режимах. Моделирование по методу конечных разностей (*FEM*) позволяет выполнить симуляцию ключевых параметров на основе диапазона пропускания, диэлектрической и магнитной проницаемости, показателей преломления с высокой точностью для изделий на основе керамических композитов [1], монокристаллов [1, 2] и различных стекол [3]. Дополнительно при моделировании могут быть заданы физические законы и уравнения, требуемые для расчета выходных параметров.

### 3.1. Гидрохимический метод получения высокочистой шихты

Получение высокочистых многокомпонентных и однородных по химическому составу кристаллов на основе бромида серебра и галогенидов одновалентного таллия, предназначенных в первую очередь для изготовления ИК-световодов среднего инфракрасного диапазона спектра (2,0–50,0 мкм), представляет многоступенчатый процесс и включает следующие технологические стадии: получение гомогенной по химическому составу высокочистой шихты заданного состава, выращивание кристаллов, химико-механическую обработку кристаллов и изучение физико-химических свойств.

Решением первой и основной стадии синтеза новых кристаллов на основе квазибинарных систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  является изготовление шихты гидрохимическим методом, названным авторами термозонной кристаллизацией-синтезом (ТЗКС) и впервые примененным для кристаллов систем  $\text{TlCl} - \text{TlBr}$  (КРС-6) и  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  (КРС-5) [4–7]. В настоящее время метод ТЗКС широко применяется и является базовым для получения высокочистого сырья задаваемого состава для выращивания указанных выше кристаллов и на основе твердых растворов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$  ( $\text{TlI}$ ) и других оптических материалов [8–21]. Совмещение методов очистки и синтеза из водных растворов галогенводородных кислот как индивидуальных малорастворимых галогенидов металлов (типа  $\text{TlHal}$ ,  $\text{AgHal}$ ,  $\text{CuHal}$  и др.), так и твердых растворов на их основе является высокоэффективным процессом, а именно очистка от примесей за один цикл перекристаллизацией веществ достигается до трех-четырех порядков с выходом до 98 % высокочистого сырья чистотой 99,9999 мас. % и более [8].

Гидрохимический метод ТЗКС имеет неоспоримые преимущества в сравнении с высокотемпературными способами синтеза и очистки из расплава, которые обычно применяются к оптическим материалам. Например, при получении сырья для выращивания кристаллов на основе твердых растворов КРС-5 и КРС-6 используют сплавление в соответствующих количествах индивидуальных галогенидов одновалентного таллия с целью получения твердых растворов и последующей многократной очистки методами направленной кристаллизации и вакуумной дистилляции [22–26]. В свою очередь переплавки приводят к разложению светочувствительных материалов, какими являются галогениды одновалентного таллия и тем более галогениды серебра. При этом получается большое количество отходов, так как выход высокочистого сырья составляет всего 15–20 %.

Примесный состав шихты, в том числе и химический, определяли на эмиссионном спектрометре *SPECTRO CIROS<sup>CCD</sup>* с возбуждением спектра в индуктивно связанной плазме и полупроводниковыми детекторами для автоматического одновременного количественного анализа химических элементов в жидкости. Использовали синтетические образцы сравнения. Чувствительность метода  $10^{-6} - 10^{-4}$  мас. %, относительная погрешность 3 % по основному веществу и 10 – 15 % по примесям. Химический состав шихты также анализировали рентгенофлуоресцентным методом (погрешность 1–3 %) на приборе фирмы Shimadzu EDX-7000.

В качестве исходных веществ применяют бромид серебра, полученный путем взаимодействия азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ , х. ч., ГОСТ 1277-75 [27]) с бромистоводородной кислотой ( $\text{HBr}$ , ч. д. а., ГОСТ 2062-43 [28]), иодид серебра, полученный путем взаимодействия азотнокислого серебра и иодида калия ( $\text{KI}$ , ГОСТ 4232-74 [29], коммерческие кристаллы иодида таллия, коммерческие кристаллы твердого раствора  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  (КРС-5) [30].

Для проведения гидрохимического способа ТЗКС сконструирован и изготовлен ряд лабораторных и промышленных установок, учитывающих многообразие его вариантов [8]. На рис. 3.1 изображена схема установки ТЗКС, работающая по замкнутому принципу трех зон, которые разделены в пространстве: зона растворения исходных веществ 5, зона транспорта насыщенного маточного раствора 3 и зона кристаллизации-сбора конечного продукта 4. Процесс ТЗКС осуществляют следующим образом: в реактор 5 загружают исходные вещества и водные

растворы галогенводородных кислот в определенных количествах, нагревают до 90–95 °С, и после насыщения маточный раствор поступает через зону транспорта 3 в реактор 4, в котором при температуре 60–75 °С происходит кристаллизация твердых растворов задаваемого состава. Соли поэтапно высушивают при 120–160 °С, загружают в ампулы из стекла «пирекс» и направляют на выращивание кристаллов.



Рис. 3.1. Установка для термозонной кристаллизации малорастворимых веществ из водных растворов: 1 – блок управления; 2 – мембранный насос; 3 – зона транспорта рабочего раствора; 4 – реактор кристаллизации; 5 – реактор насыщения; 6 – мешалка; 7 – водяное охлаждение

Для теоретического и практического обоснования процесса ТЗКС изучена растворимость и кристаллизация галогенидов одновалентного таллия и серебра в водных растворах галогенводородных кислот в широком температурном диапазоне [12]. Пересыщение жидкой фазы создается и поддерживается за счет непрерывной циркуляции этой фазы в замкнутой аппаратурной цепи, где она проходит зоны с разными температурами: зону насыщения с более высокой температурой  $T_{\text{нас}}$ , зону транспорта, где температура жидкой фазы остается равной практически  $T_{\text{нас}}$ , и зону кристаллизации с более низкой температурой (рис. 3.2).

Важно, что данный способ успешно реализован на промышленном уровне, где он зарекомендовал себя по всем технологическим показателям, как простой с высоким выходом высокочистого сырья до 97–98 %, экологически безопасный и энергосберегающий способ, поскольку он не требует сложного дорогостоящего оборудования и обеспечивает организацию процесса с минимальными отходами по замкнутому циклу.

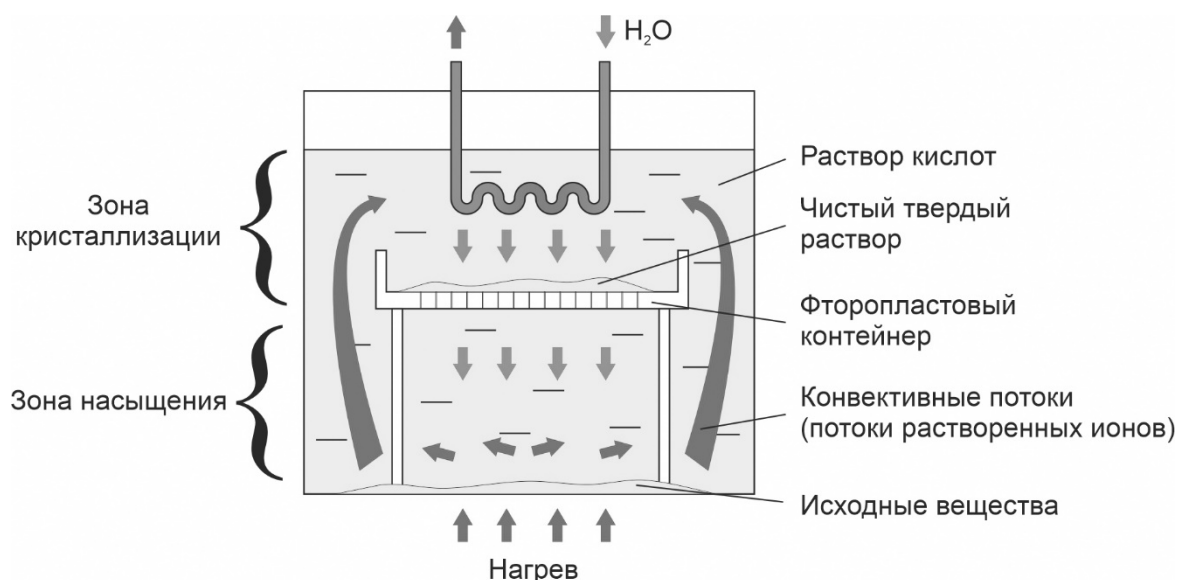


Рис. 3.2. Схема метода термозонной кристаллизации синтеза

### 3.2. Получение нанодефектных монокристаллов и их морфология

Выращивание монокристаллов – сложный и трудоемкий процесс, зависящий от многих факторов, таких как природа и температура плавления исходных веществ, температурный градиент, кривизна фронта кристаллизации, конструктивные решения выбранного метода выращивания и др. Выращивание кристаллов систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  проводили вертикальным методом Бриджмена. Была сконструирована и изготовлена установка ПКБ (печь конструкции Бриджмена), реализующая метод Бриджмена, в том числе с аксиальной вибрацией расплава [31–33]. Конструкция установки ПКБ позволяет выращивать кристаллы как с аксиальной вибрацией, так и без неё.

Изготовленная ростовая установка ПКБ является усовершенствованной моделью установки КПЧ-01 [34]. Установка ПКБ применяется как для выращивания монокристаллов, так и для проведения дифференциально-термического анализа с использованием специализированного аналитического модуля (глава 2). Внешний вид установки изображен на рис. 3.3. Рабочая зона ПКБ (рис. 3.4) состоит из кварцевой трубы, которая разделена на четыре зоны. Нагревательный элемент каждой зоны изготовлен из нихромовой нити. Высота каждой зоны составляет 100 мм, а мощность – 250 Вт. Управление процессами нагрева, поддержания и контроля температур осуществляется с помощью универсального 8-канального ПИД-регулятора ТРМ-148 фирмы

«ОВЕН» и четырех хромель-алюмелевых термопар (по одной на каждую зону), подключенных к персональному компьютеру. Управление аксиальными вибрациями и перемещением ростовой ампулы также осуществляется с помощью компьютера.



Рис. 3.3. Общий вид ростовой установки ПКБ

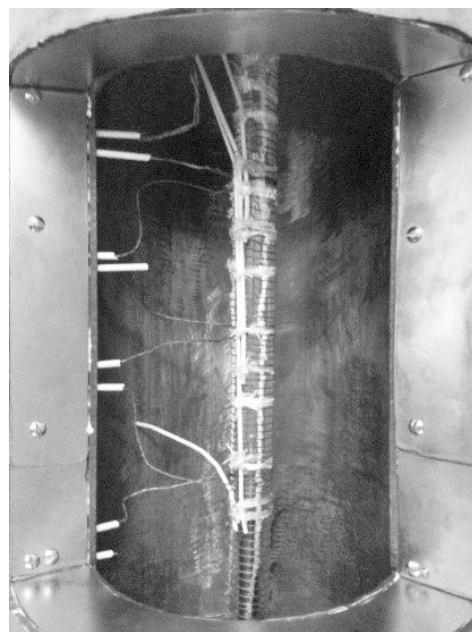


Рис. 3.4. Рабочая зона ростовой установки ПКБ

Для перемещения ампулы с шихтой из горячей зоны в холодную используют модуль линейного перемещения СТМ-2, соединенный с шаговым сервоприводом СПШ20-23017, к которому прикреплен титановый шток диаметром 12 мм. Скорость перемещения изменяется от 0,5 до 280 мм/ч при общем ходе 220 мм (с точностью  $\pm 0,1$  мкм), что позволяет выращивать кристаллы высотой до 100 мм при максимальном диаметре 25 мм. Данное устройство позволяет плавно и бесступенчато перемещать ампулы благодаря функциям плавного разгона и торможения. Кроме того, СПШ20-23017 оснащен встроенной защитой от короткого замыкания, перегрева, а также повышенного и пониженного напряжения. Управление механизмом перемещения осуществляется на персональном компьютере с помощью программы «Мотомастер», которая позволяет задавать, редактировать и контролировать режимы его работы. На рис. 3.5 приведены различные схемы установки ПКБ.



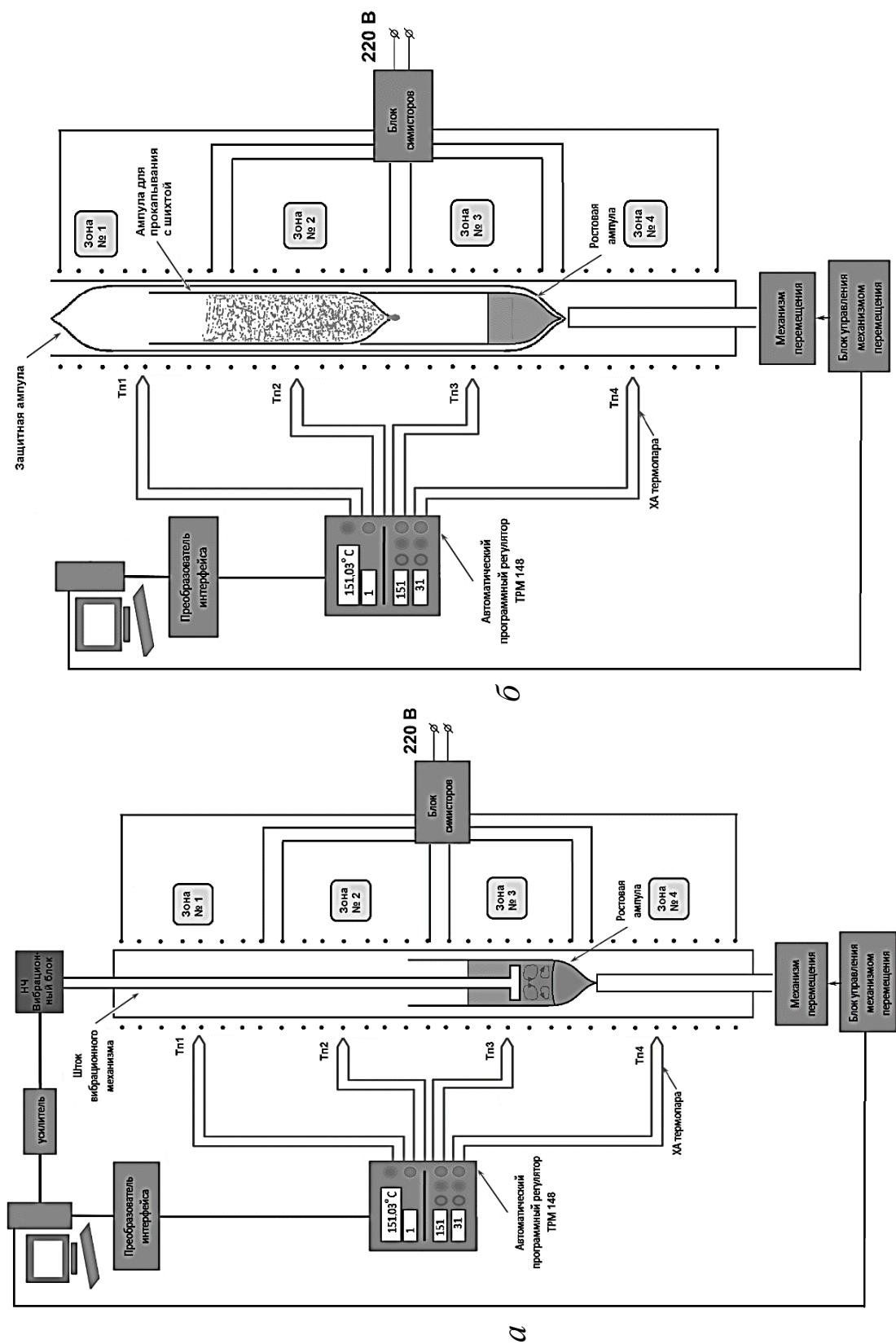


Рис. 3.5. Схема ПКБ: а – с использованием аксиальной вибрации;  
б – без использования аксиальной вибрации

На границе раздела третьей и четвертой зон ведется процесс выращивания кристаллов. Температурные градиенты на границе 3 и 4 зон при разных режимах нагрева представлены на рис. 3.6, из которого следует, что при увеличении разницы температур третьей и четвертой зон, происходит увеличение градиента температуры от 20 до 60 °С на каждые 10 мм на фронте кристаллизации.

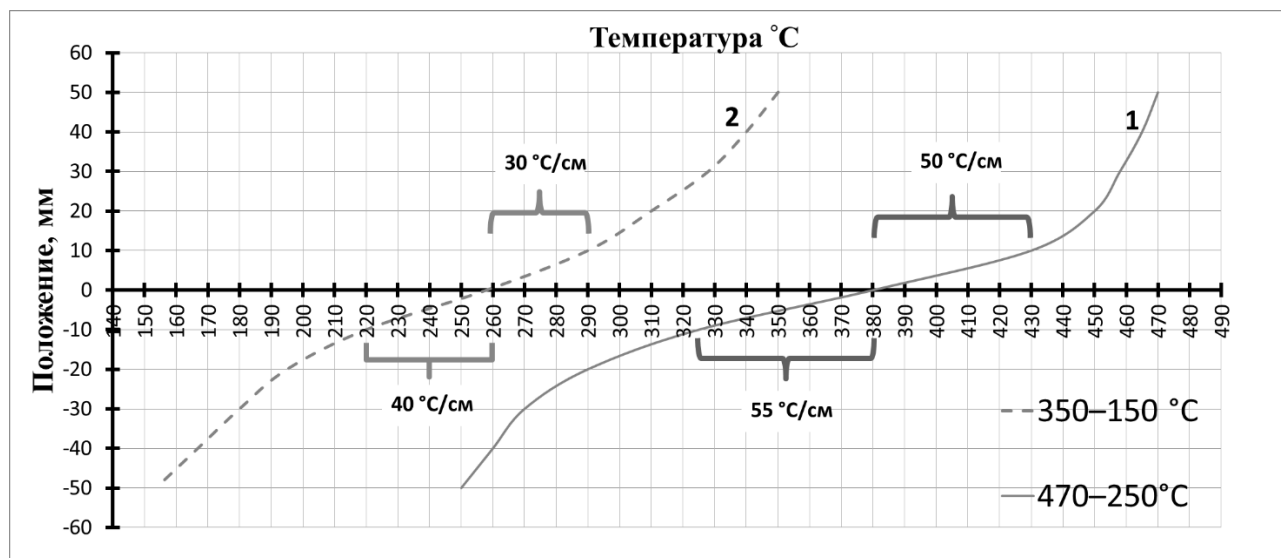


Рис. 3.6. Определение температурных градиентов на границе раздела третьей и четвертой зон при определенных тепловых режимах: 1 – первая, вторая и третья зоны – 470 °С, четвертая зона – 250 °С; 2 – первая, вторая и третья зоны – 350 °С, четвертая зона – 150 °С



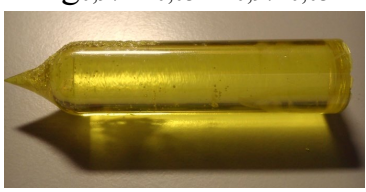

Установка ПКБ характеризуется высокой надёжностью как механических, так и электрических узлов при длительном и непрерывном режиме работы, обеспечивает нагрев до 600 °С четырех зон. Точность контроля изменяется от 0,001 до 0,003 °С, а поддержания температуры – от 0,1 °С и выше.

Получение совершенных монокристаллов систем AgCl – AgBr, AgBr – AgI, AgBr – TlI, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> с необходимыми оптическими характеристиками напрямую зависит от правильности выбора технологических режимов их выращивания. Основные условия кристаллизации, такие как температурные режимы, давление и атмосфера кристаллизации, подбирают для требуемого состава кристалла, опираясь на диаграмму состояния данной системы (глава 2). Выращена серия кристаллов различных составов, внешний вид которых приведен в табл. 3.1. Введение в кристаллическую решетку галогенидов серебра более крупных элементов галогенидов одновалентного таллия создает




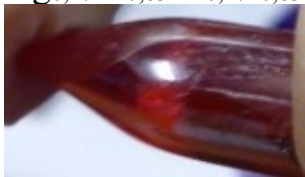




искажения на наноразмерном уровне, что сказывается на функциональных свойствах материалов: увеличивается фото- и радиационная стойкость, твердость, расширение спектрального диапазона прозрачности в длинноволновую ИК-область.

Таблица 3.1






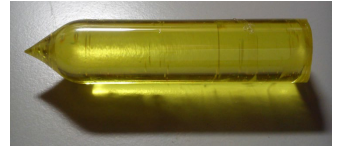


Технологические режимы выращивания монокристаллов  
методом Бриджмена на установке ПКБ

№ п/п	Состав кристаллов / мор- фология	Режимы выращивания монокристаллов				
		Температура начала кристаллизации, °С	Температура конца кристаллизации, °С	Температура трёх верхних зон, °С	Температура нижней зоны, °С	Скорость роста, мм/ч
1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ 	410,0	214,0	430,0	150,0	2,0
2	$\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Br}_{0,98}\text{I}_{0,02}$ 	406,0	212,0	430,0	150,0	1,4
3	$\text{Ag}_{0,97}\text{Tl}_{0,03}\text{Br}_{0,97}\text{I}_{0,03}$ 	403,0	210,0	430,0	150,0	1,4
4	$\text{Ag}_{0,96}\text{Tl}_{0,04}\text{Br}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ 	390,0	207,0	420,0	150,0	1,4

Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7
5	$\text{Ag}_{0,94}\text{Tl}_{0,06}\text{Br}_{0,94}\text{I}_{0,06}$ 	380,0	206,0	410,0	150,0	1,4
6	$\text{Ag}_{0,88}\text{Tl}_{0,12}\text{Br}_{0,88}\text{I}_{0,12}$ 	325,0	205,0	375,0	140,0	0,9
7	$\text{Ag}_{0,80}\text{Tl}_{0,20}\text{Br}_{0,80}\text{I}_{0,20}$ 	255,0	205,0	340,0	130,0	0,9
8	$\text{Ag}_{0,17}\text{Tl}_{0,83}\text{Br}_{0,17}\text{I}_{0,83}$ 	335,0	295,0	400,0	200,0	0,9
9	$\text{AgBr}$ 	422,0	422,0	470,0	360,0	3,0
10	$\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,995}\text{I}_{0,005}$ 	420,0	225,0	470,0	170,0	2,0
11	$\text{Ag}_{0,97}\text{Tl}_{0,03}\text{Br}_{0,98}\text{I}_{0,02}$ 	407,0	225,0	465,0	170,0	1,4
12	$\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,973}\text{I}_{0,027}$ 	386,0	224,0	460,0	170,0	1,4

Окончание табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7
13	$\text{Ag}_{0,90}\text{Tl}_{0,10}\text{Br}_{0,946}\text{I}_{0,054}$ 	377,0	220,0	420,0	165,0	1,4
14	$\text{Ag}_{0,79}\text{Tl}_{0,21}\text{Br}_{0,89}\text{I}_{0,11}$ 	287,0	213,0	350,0	150,0	1,4
15	$\text{Ag}_{0,71}\text{Tl}_{0,29}\text{Br}_{0,84}\text{I}_{0,16}$ 	240,0	212,0	345,0	150,0	1,4
16	$\text{Ag}_{0,22}\text{Tl}_{0,78}\text{Br}_{0,58}\text{I}_{0,42}$ 	369,0	287,0	410,0	210,0	1,4
17	$\text{Ag}_{0,08}\text{Tl}_{0,92}\text{Br}_{0,50}\text{I}_{0,50}$ 	394,0	293,0	460,0	210,0	1,4
18	$\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ 	421,0	420,0	470,0	350,0	1,4
19	$\text{AgBr}_{0,90}\text{I}_{0,10}$ 	410,0	402,0	465,0	340,0	1,4
20	$\text{AgBr}_{0,8}\text{I}_{0,15}$ 	388	375,0	460,0	310,0	2,0

### 3.3. Химико-механическая обработка

Заключительной стадией производства оптических кристаллов является их химико-механическая обработка, которая направлена на удаление и уменьшение величины нарушенного слоя на оптических изделиях [35–37]. Кристаллы галогенидов серебра и одновалентного таллия резко отличаются от многих оптических материалов невысокой твердостью (например, для кристаллов состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  твердость по Кнупу составляет  $17 \text{ кгс/мм}^2$ , а для кристаллов состава  $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$  –  $22,7 \text{ кгс/мм}^2$ ), что значительно усложняет изготовление оптических изделий из них.

Чтобы получить инфракрасные световоды, необходимо применить нетрадиционный подход к обработке кристаллов. Разработан шлифовальный и полировальный инструмент на органической связке с наполнителем из абразивов различной крупности [8]. Обработка оптических материалов с помощью данного устройства исключает загрязнение поверхностных слоев свободным абразивом. Дополнительно для полного удаления нарушенного слоя как торцов, так и боковой поверхности заготовок, а также для осаждения на них плотного дисперсионного слоя из галогенидов металлов, кристаллические заготовки подвергаются химической обработке (рис. 3.7).

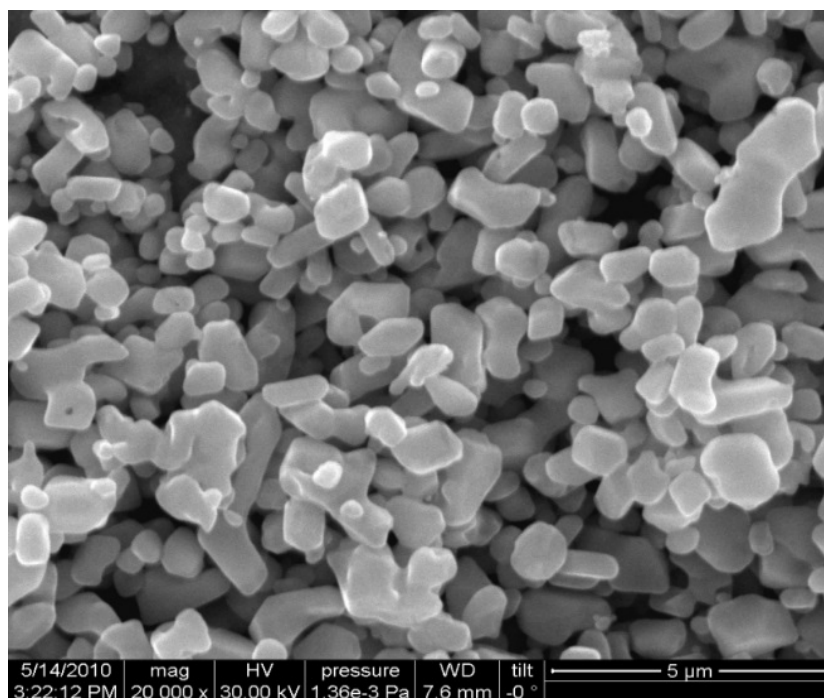


Рис. 3.7. Морфология микрокристаллической плёнки галогенидов серебра и таллия (I) на заготовке для экструзии

При экструзии обработанной заготовки в контейнере создаётся реактивная (галогенводородная) атмосфера, которая обеспечивает связывание окисленных соединений серебра и таллия (I). Осаждение дисперсионного слоя проводят с помощью химической обработки кристаллов в водном растворе соляной или бромистоводородной кислот, смешанном с водным раствором аммиака. В первый момент времени происходит растворение поверхностного слоя кристаллической заготовки до насыщения раствора, после чего в течение 2–3 мин на заготовку осаждается плёнка на основе галогенидов металлов толщиной 4–5 мкм (рис. 3.7). Из подготовленных таким образом монокристаллических заготовок экструдируют одно- и многомодовые ИК-световоды [8]. Следует отметить, что прочие оптические изделия, в том числе сложной геометрии, изготавливаются методом горячего прессования, который подробно описан в главе 2.

### 3.4. Субтерагерцовая кристаллическая керамика на основе твердых растворов системы $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$

Выполнено научное обоснование и разработана методология получения новой нелинейно-оптической среды, какой является субтерагерцовая кристаллическая керамика. Керамика прозрачна без окон поглощения в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазонах и, что особенно важно, она высоко прозрачна в терагерцовой и миллиметровой областях. Структура керамики формируется на основе двух твердых растворов кубической и ромбической фаз системы  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$ .

Для системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  два твёрдых раствора представляют собой кубическую фазу состава  $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Br}_x\text{I}_{1-x}$  ( $0,08 < x < 0,23$  и  $0,67 < x < 0,95$ ) и ромбическую фазу состава  $\text{Tl}_2\text{AgBr}_{3-x}\text{I}_x$  ( $0 < x < 3$ ). Аналогично, в системе  $\text{AgBr} - \text{TlBr}$  твердые растворы кубической и ромбической фаз имеют составы:  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,46x}\text{I}_{0,54x}$  ( $0,09 < x < 0,31$  и  $0,75 < x < 1,0$ ) и  $\text{Tl}_2\text{AgBr}_{3-x}\text{I}_x$  ( $0 < x < 3$ ). Наличие в обеих системах кубической и ромбической фаз подтверждено РФА. Примеры рентгенограмм отдельно кубической и ромбической фаз, а также полученной керамики на их основе представлены на рис. 3.8. В подтверждение того, что все кристаллические фазы являются твердыми растворами, были получены зависимости параметров кристаллических решеток от состава для каждой из фаз (рис. 3.9).

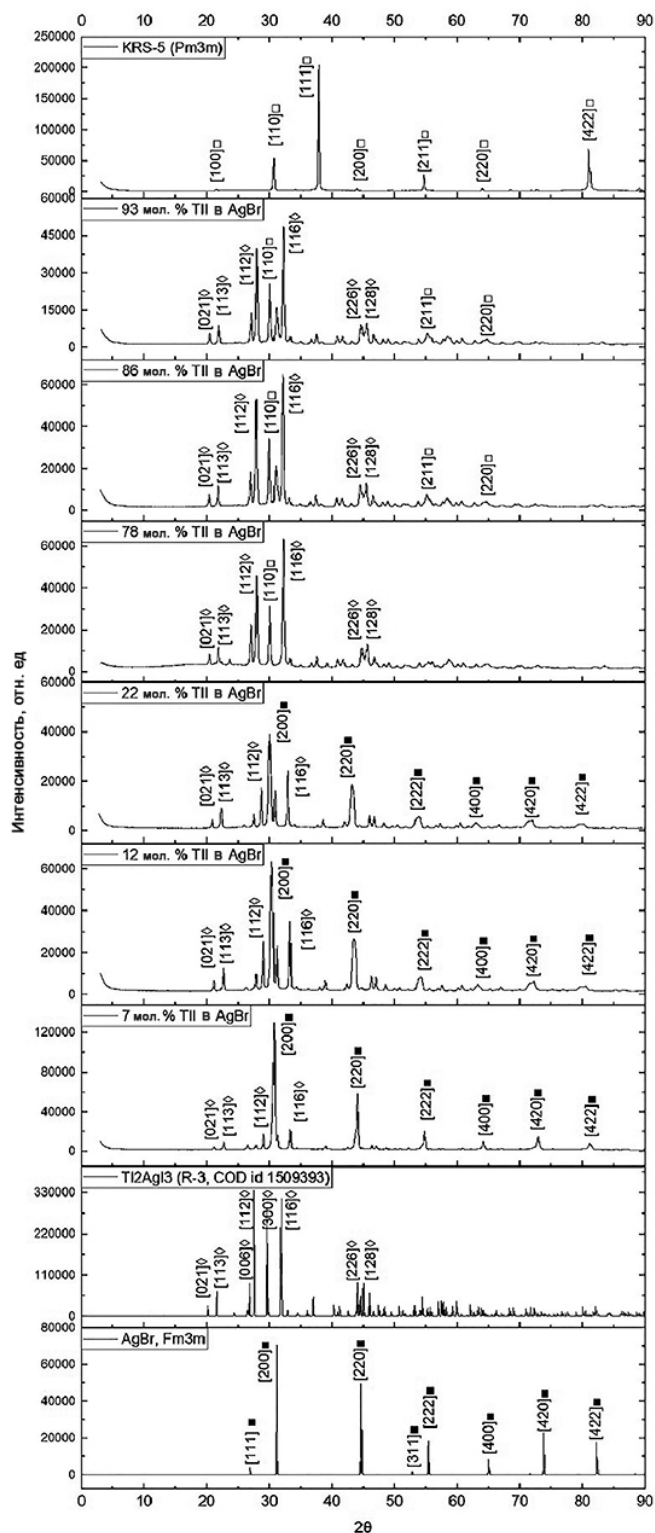
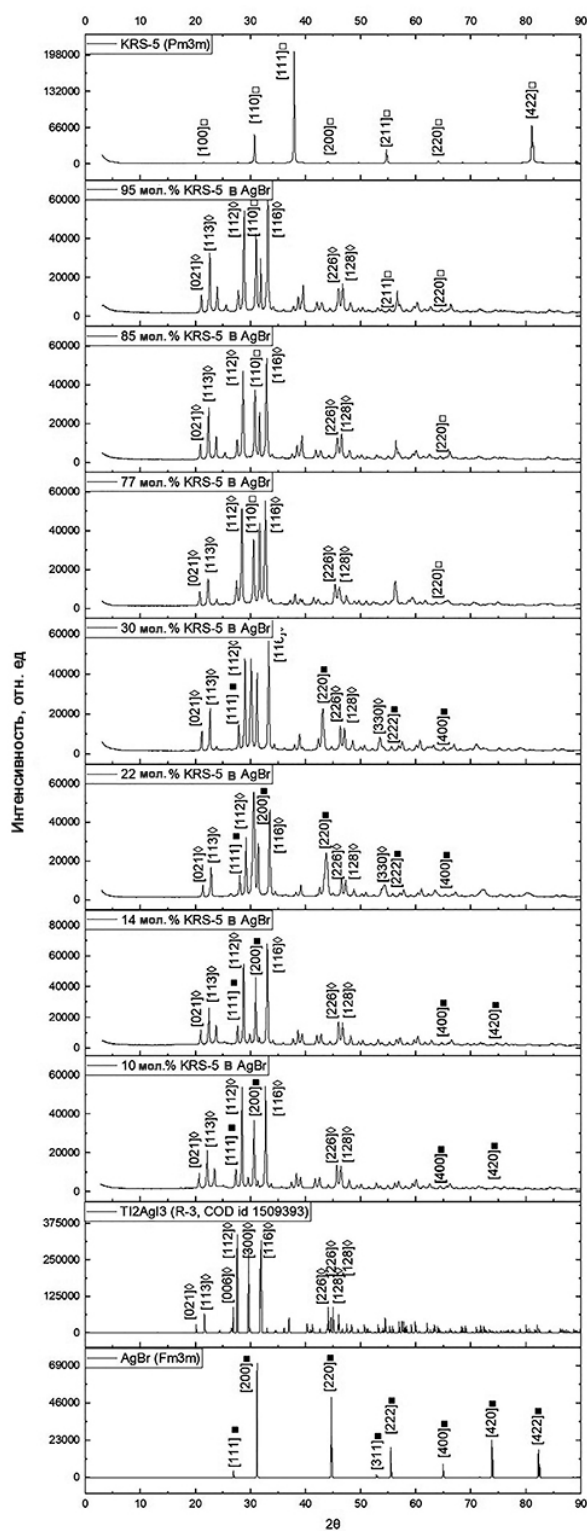


Рис. 3.8. Рентгенограммы керамики систем AgBr – TiI  
и AgBr – TiBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> (KRS-5): ■ – *Fm3m*, ◇ – *R-3*, □ – *Fm3m*

Высокочистую шихту для синтеза керамики определенного состава получают гидрохимическим методом ТЗКС, как и для выращивания монокристаллов. В качестве исходных веществ используют ин-



дивидуальные галогениды серебра, которые в процессе ТЗКС преобразуются в твердые растворы систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ . Для получения твердых растворов систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  в качестве исходных веществ используют  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlI}$ , а твердые растворы системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  получают за счет преобразования  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .

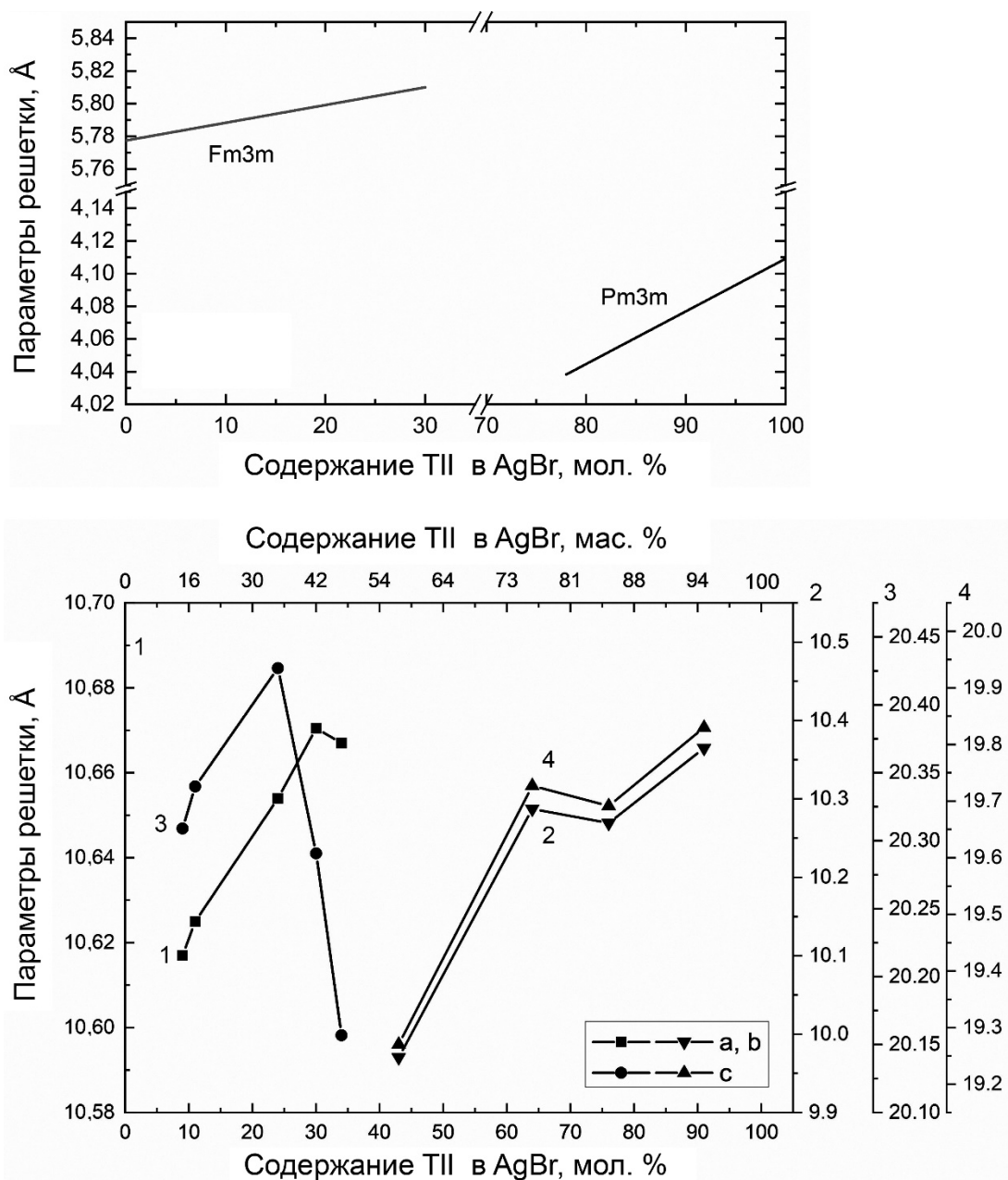


Рис. 3.9. Изменение параметров решетки фаз  $\text{Tl}_2\text{AgBr}_{3-x}\text{I}_x$  ( $0 < x < 1$ ) в зависимости от состава

Следует отметить, что удаление воды и кислородсодержащих примесей из шихты осуществляется поэтапной сушкой от 120 до 180 °С и дальнейшим синтезом керамики из расплава методом направленной

кристаллизации. Для этого в ампулу из стекла «пирекс», имеющего отверстие в нижней части, загружают шихту заданного состава и помещают ее над второй ампулой. При температуре 470–480 °С шихта расплавляется, затем происходит процесс «прокапывания» расплава во вторую ампулу. После завершения процесса прокапывания вторую ампулу начинают перемещать со скоростью 3–4 мм/ч в нижнюю зону установки, имеющей температуру 250–260 °С. В конусной части второй ампулы кристаллизуются композитные структуры на основе кубической (*Fm3m*) и ромбической фаз (R-3) твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия.

Качество структуры получаемой керамики и соотношение кристаллических фаз твердых растворов зависят в первую очередь от степени гомогенизации исходных компонентов и гораздо в меньшей степени от скорости кристаллизации. Низкая степень гомогенизации, например, в случае получения шихты механическим смешиванием мелкодисперсных AgBr и TlI, даже при невысокой скорости кристаллизации, т. е. перемещении ампулы со скоростью 0,3–0,5 мм/ч в зону с более низкой температурой, приводит к тому, что образуется значительная доля ромбической фазы в керамике. Это приводит, в свою очередь, к ухудшению пластичности керамики и усложнению получения оптических изделий методом горячего прессования, а также экструзии ИК-световодов. При высокой степени гомогенизации шихты, которая достигается базовым методом ТЗКС, даже при высокой скорости кристаллизации до 10 мм/ч доля ромбической фазы мала.

### Выводы по главе 3

Разработаны для широкого концентрационного состава оптических кристаллических материалов научные основы получения методом термохонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) высокочистого по катионным примесям (99,9999 мас. % и более) сырья для выращивания монокристаллов и для синтеза оптической кристаллической керамики на основе системы AgBr – AgI – TlI – TlBr. Выращена методом Бриджмена серия негигроскопичных, пластичных, устойчивых к фото- и радиационному излучению монокристаллов, из которых изготавливаем оптические изделия методом горячего прессования, а методом экструзии – ИК световоды, применяемых в ИК-волоконной оптике (2,0–25,0 мкм), лазерной технике и медицине, фотонике и оптоэлектронике.

Разработана научно-прикладная концепция многофункциональной оптической кристаллической керамики, состоящей из двух этапов: получение гидрохимическим методом (ТЗКС) высокочистого сырья с последующим синтезом направленной кристаллизацией из расплава композитных структур на основе кубической и ромбической фаз твердых растворов систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ .

Разработана и изготовлена печь конструкции Бриджмена, предназначенная для выращивания монокристаллов. Технологические процессы в установке автоматизированы и управляются с помощью компьютера.

### Список библиографических ссылок к главе 3

1. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Лашова А.А. Моделирование структуры и изготовление фотонно-кристаллических световодов для среднего инфракрасного диапазона : учеб. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2018. 254 с.
2. Korsakova E. [et al.] Single-mode square-grid MOFs with enlarged mode field intended for the middle infrared // Optical Materials. 2020. Vol. 100. P. 109652.
3. Jiang C. [et al.] Preparation of chalcogenide glass fiber using an improved extrusion method // Optical Engineering. 2016. Vol. 55, N 5. P. 056114.
4. Жукова Л.В. [и др.] Растворимость  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlI}$  и их твердых растворов в воде // Журнал физической химии. 1978. Т. 52, N 7. С. 1692-1695.
5. Жукова Л.В. Растворимость галогенидов таллия (I) в воде и неводных растворителях // Кумок В.Н., Кулешова О. М., Каробан Л.А. Производство растворимости: в справочнике. Новосибирск: Наука, 1983. С. 191.
6. Корсаков В.С. [и др.] Изучение процесса кристаллизации галогенидов одновалентного таллия и твердых растворов КРС–6, КРС–5 в воде и неводных растворителях // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.38, N 4. С. 1-8.
7. Корсаков А.С. [и др.] Термодинамические функции процессов растворения галогенидов одновалентного таллия и серебра в воде и галогенводородных кислотах // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, N 3. С. 27-36.
8. Жукова Л.В. [и др.] Инфракрасные кристаллы. Теория и практика: учеб. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2015. 215 с.

9. Жукова Л.В. [и др.] Кристаллы для ИК-техники  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$  и световоды на их основе // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, N 12. С. 1516-1521.
10. Корсаков А.С. [и др.] Синтез новых наноструктурированных кристаллов  $\text{AgBr}$  – ТII,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , в том числе легированных ТII // Цветные металлы. 2010. N 1. С. 69-72.
11. Способ получения высокочистых веществ: пат. 2160795 Рос. Федерации, N 99114932/12; заявл. 07.07.1999 ; опубл. 20.12.2000, Бюл. N 33. 8 с.
12. Зелянский А.В., Жукова Л.В., Китаев Г.А. Растворимость  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  в галогенводородных кислотах // Неорганические материалы. 2001. Т. 37, N 5. С. 523-526.
13. Козлов Ф.Н., Жукова Л.В., Китаев Г.А. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) из водных растворов // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28, N 2. С. 482-486.
14. Korsakov A. [et al.] Structure modeling and growing  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  crystals for infrared fiber optics // Journal of Crystal Growth. 2014. Vol. 386. P. 94-99.
15. Булатов Н.К., Жукова Л.В., Гребнева А.А. Гидрохимический способ получения галогенидов металлов и их твердых растворов: учеб. пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 85 с.
16. Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В. Гидрохимический синтез твердых растворов  $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\text{т})$ . Физико-химические основы гидрохимического синтеза твердых растворов хлорид-бромид серебра. LAP Lambert academic publishing, 2012. 170 с.
17. Жукова Л.В., Китаев Г.А., Жуков В.В. Базовый способ в производстве оптических материалов // Высокочистые вещества и материалы для ИК-оптики. 1997. С. 66-68.
18. Korsakov A. [et al.] Crystals based on solid solution of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  for the manufacturing of IR fibers // Chinese Optics Letters. 2015. Vol. 13, N 9. P. 090602.
19. Корсаков А.С. [и др.] Теоретическое обоснование и экспериментальное исследование процесса термозонной кристаллизации-синтеза при получении высокочистых галогенидов серебра и одновалентного таллия // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, N 3. С. 18-26.

20. Жукова Л. В. Высокочистые кристаллы галогенидов серебра: серебряная медаль ВДНХ СССР, удостоверение № 17604, постановление от 04.12.86.
21. Способы получения волоконных световодов : пат. 2173867 Рос. Федерации, N 2000111638/28; заявл. 10.05.2000; опубл. 20.09.2001, Бюл. N 36. 2 с.
22. Авдиенко К.И. [и др.] Кристаллы галогенидов таллия. Получение, свойства и применение. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. 151 с.
23. The applied physics group. Tel Aviv University. URL: <https://en-exact-sciences.tau.ac.il/> (дата обращения 10.04.2020).
24. Голованов В.Ф., Лисицкий И.С., Полякова Г.В. Некоторые новые результаты практики получения кристаллов галогенидов серебра для волоконной оптики // Цветные металлы. 2005. N 4. С. 73-77.
25. Лисицкий И.С., Голованов В.Ф., Полякова Г.В. Монокристаллы галогенидов серебра. Свойства, применение, получение и методы глубокой очистки // Цветные металлы. 2001. N 4. С. 73-76.
26. Артющенко В. Г. [и др.] Синтез и структурные свойства твердых растворов  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ,  $C_x = 0,5-0,8$  // Неограниченные материалы. 2005. Т. 41, N 1. С. 78-87.
27. ГОСТ 1277-75. Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2006. 11 с.
28. ГОСТ 2062-43. Реактивы. Кислота бромистоводородная. Технические условия. М. : Издательство стандартов, 1997. 20 с.
29. ГОСТ 4232-74. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия (с изменениями № 1, 2). М. : Стандартинформ, 2006. 11 с.
30. КРС-5. Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»: URL: <http://www.giredmet.ru/ru/products/haloidtl/krs-5/> (дата обращения 24.09.2020).
31. Avetisov I.Kh. [et al.] Growth of Nonstoichiometric PbTe Crystals by the Vertical Bridgman Method Using the Axial-Vibration Control Technique // Crystallography Reports. 2005. Vol. 50, N 1. P. S124-S129.
32. Avetisov I.Kh. [et al.] A computer-based facility for investigating the melt hydrodynamics during Bridgman crystal growth at low-frequency vibrations in a melt // Instrum. Exp. Tech. 2004. Vol. 47. P. 554-561.

33. Fedyushkin A.I., Bourago N.G. Influence of vibrations on Marangoni convection and melt mixing in Czochralski crystal growth // Proceedings of 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences Pasadena. 2001. P. 1-9.
34. Корсаков А.С., Жукова Л.В. Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики. LAP Lambert academic publishing, 2011. 146 с.
35. Куклева З.А., Кожукова В.Т., Лодыгин Б.И. Исследование дефектного приповерхностного слоя электрооптических кристаллов КДР и ДКДР // Оптико-механическая промышленность. 1980. N 11. С. 16-18.
36. Байкова Л.Г., Пух В.П. О влиянии параметров химической обработки на прочность кварцевого стекла // Стекло и керамика. 1973. N 12. С. 17-20.
37. Бужинский И.М. [и др.] Способ выявления скрытых дефектов полировки оптических деталей // Оптико-механическая промышленность. 1977. N 1. С. 69-70.

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИК И ТЕРАГЕРЦОВЫХ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ (I)

Прозрачность галогенидсеребряных кристаллов и керамики, в том числе модифицированных, от видимой до дальней ИК-области спектра, а также терагерцового и миллиметрового диапазона, негигроскопичность, фотостойкость и высокая пластичность являются большим преимуществом перед другими оптическими материалами. Переход в длинноволновую область связан с огромной информационной ёмкостью в этом диапазоне спектра, например при излучении CO<sub>2</sub>-лазера, квантово-каскадных лазеров и инфракрасных параметрических генераторов света.

В более ранних работах Жуковой Л. В. с коллегами были изучены диаграммы на основе галогенидов серебра AgCl – AgBr, AgCl – AgI. Широкое практическое использование получили монокристаллы твёрдых растворов хлорид-бромид серебра, которые являются нетоксичными, негигроскопичными, не обладают эффектом спайности, поэтому из них изготавливают методом экструзии гибкие световоды для диапазона 2,0–18,0 мкм [1, 2]. Диаграмма системы AgCl – AgBr, в которой образуется непрерывный ряд твёрдых растворов, уточнена нами в работе с целью фактического установления состава твёрдого раствора, имеющего минимальную температуру плавления. Это обеспечивает однородность монокристаллов не только по диаметру, но и по всей высоте. Недостатком галогенидсеребряных кристаллов и оптических изделий на их основе является светочувствительность, хотя кристаллы твёрдых растворов системы AgCl – AgBr, по сравнению с индивидуальными кристаллами AgCl и AgBr устойчивы к видимому и ИК-излучениям. В связи с этим высокую актуальность приобретает вопрос по разработке новых составов кристаллов и керамики с широкой гаммой задаваемых специальных свойств.

В данной главе представлены результаты исследования функциональных свойств ИК-кристаллов и керамики на основе твёрдых растворов согласно диаграммам плавкости AgCl – AgBr, AgBr – TlI, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>, AgBr – AgI.

## 4.1. Определение спектрального диапазона пропускания ИК-кристаллов

### 4.1.1. Спектральное оборудование

Спектральные характеристики монокристаллов и керамики на основе твёрдых растворов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  снимались с использованием следующих приборов:

- инфракрасного Фурье-спектрометра *Vertex 80 (Bruker)* в комплекте: спектральный диапазон дальнего ИК  $680 - 165 \text{ см}^{-1}$ ; интерферометра *UltraScan*; многослойного светоделителя дальнего ИК из Майлара; источника дальнего инфракрасного диапазона – глобар; детектора для дальнего инфракрасного диапазона *DLATGS*; разрешения  $4 \text{ см}^{-1}$ ; времени сканирования образца 32 скана; времени сканирования фона 32 скана;
- спектрофотометра *Shimadzu IRPrestige-21* (принцип *FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy*) с делителем  $\text{CsI}$  (ограничивает до  $41,6 \text{ мкм}$ ), детектором *DLaTGS* (дейтерированный триглицинсульфат, легированный L-аланином) и двадцатикратным сканированием с разрешением  $0,5 - 16 \text{ см}^{-1}$  для MIR (среднеинфракрасной) части от  $1,38$  до  $41,6 \text{ мкм}$ . Спектрометр также имеет делитель  $\text{KBr}$  (диапазон работы  $1,2 - 28,5 \text{ мкм}$ ), охлаждаемый жидким азотом *MCT* детектор (диапазон работы  $1,28 - 16,0 \text{ мкм}$ )
- спектрофотометра (*Shimadzu UV-1800*) на котором были сняты *UV-NIR* спектры всех образцов. Диапазон съемки  $190 - 1100 \text{ нм}$ . Спектральное разрешение от  $2$  до  $0,05 \text{ нм}$ .

### 4.1.2. Спектральное пропускание

Основной характеристикой новых кристаллов и керамики систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ , а также систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  является их диапазон пропускания. В результате исследований было установлено, что диапазон пропускания сдвигается в область до  $45 - 60 \text{ мкм}$  для длинноволнового края поглощения и до  $0,46 - 0,56 \text{ мкм}$  для коротковолнового края поглощения в зависимости от состава кристаллов, т. е. от содержания в кристаллах тяжелого по молекулярной массе и радиационностойкого  $\text{TlI}$  либо  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Изучение спектров проводилось на монокристаллических и поликристаллических образцах толщиной  $0,35 - 3,0 \text{ мм}$  с использованием ИК-Фурье-спектрометра



VERTEX 80 (Bruker) с расширенным ИК-диапазоном  $680\text{--}165\text{ см}^{-1}$  (от 14,7 до 60,6 мкм), ИК-Фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu), работающего в спектральном диапазоне  $7800\text{--}240\text{ см}^{-1}$  (1,28–41,7 мкм) и УФ-спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (диапазон работы от 190 до 1100 нм).

По представленным на рис. 4.1 спектрам пропускания видно, что диапазон пропускания для новых кристаллов существенно расширяется (0,4–40,0 мкм) по сравнению с кристаллами системы AgCl – AgBr, что позволяет охватить ранее неиспользуемые области спектра характеристических излучений для многих химических соединений в случае использования разработанных материалов в ИК-спектроскопии. Помимо этого, наличие иодида одновалентного таллия в решетке галогенидов серебра создает дефектность кристаллов, которая замедляет процесс диффузии на границе сердцевина – оболочка в двухслойных световодах, изготовленных из кристаллов, и позволяет сохранять этот переход более выраженным по разнице показателей преломления даже при небольших различиях в содержании ТII в AgBr.

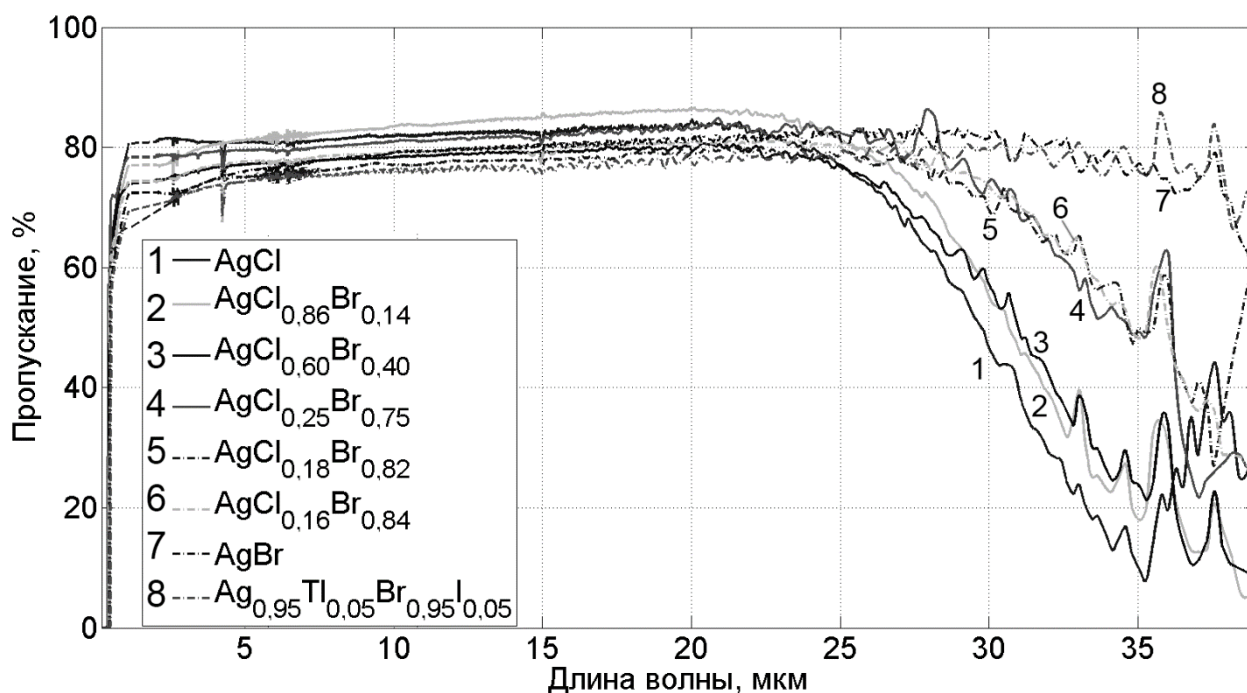


Рис. 4.1. Спектральное пропускание поликристаллических пластин системы AgCl-AgBr и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ , толщиной 350 мкм

Для системы AgCl – AgBr коротковолновые спектры образцов представлены на рис. 4.2. Результаты определения края собственного поглощения ( $\lambda_L$ ) приведены на левой вставке к рис. 4.3.

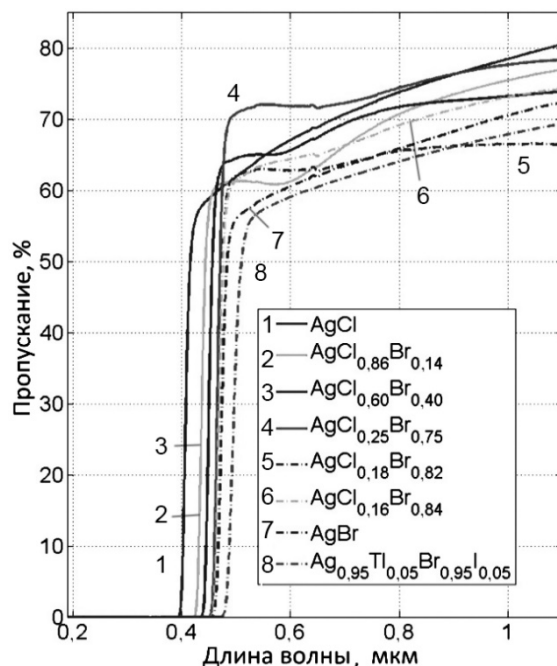


Рис. 4.2. Коротковолновые спектры пропускания образцов поликристаллических пластин толщиной 350 мкм систем AgCl – AgBr и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$

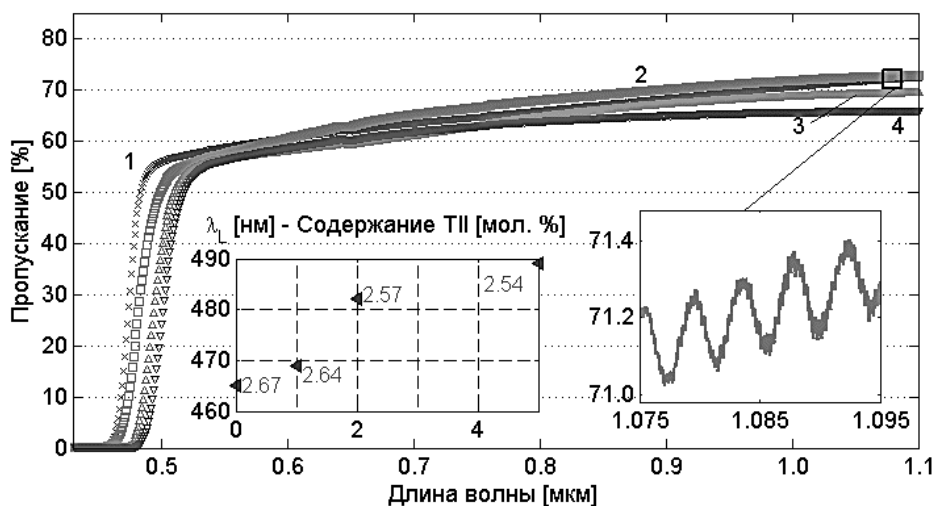


Рис. 4.3. UV-NIR-спектр пропускания четырех пластин  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ). Содержание замещающего агента (Tl), мол. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 5. Левая вставка: зависимость края собственного поглощения ( $\lambda_L$ , нм) и ширины запрещенной зоны ( $E_g$ , эВ) от состава. Правая вставка – увеличенный фрагмент спектра  $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,99}\text{I}_{0,01}$  с разрешением 0,05 нм для спектроскопического определения показателя преломления

Очевидно, край поглощения сдвигается в сторону бóльших длин волн при увеличении содержания замещающего компонента AgBr в AgCl – AgBr и TlI в AgBr – TlI соответственно. Значение края поглощения меняется от 400 нм для чистого хлорида серебра до 465 нм (синяя полоса) для чистого бромида, а для состава с 5 мол. % моноиодида таллия в бромиде серебра – до 489 нм.

Для систем AgBr – TlI, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>, AgBr – AgI зависимости длины волны левого края поглощения от состава представлены на рис. 4.4–4.6. Калибровочные кривые «состав – левый край поглощения» для систем AgCl – AgBr, AgBr – TlI, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> представлены на рис. 4.7–4.9.

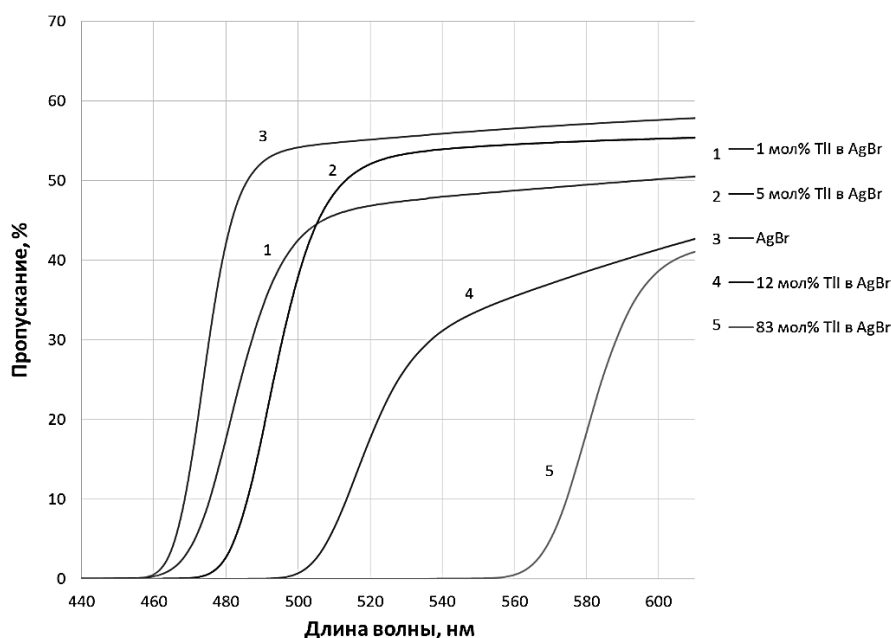


Рис. 4.4. Коротковолновые спектры пропускания образцов поликристаллических пластин системы AgBr-TlI толщиной 350 мкм

Таким образом, в случае системы AgBr – TlI величина изменения  $\lambda_L$  составляет 5 нм/мол. % в диапазоне концентраций от 0 до 5 мол. % TlI. Далее  $\lambda_L$  изменяется со скоростью 0,85 нм/мол. % до 83 мол. % TlI (рис. 4.4). Присутствует видимое отклонение от нелинейности зависимости  $\lambda_L(x)$  для систем AgCl – AgBr, AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>. Наибольшее отклонение от нелинейности наблюдается в системе AgBr – TlI, наименьшее для AgCl – AgBr. Следует отметить, что для систем AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> и AgBr – TlI наблюдается явный перегиб в области 5–10 мол. % либо TlI либо TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> (рис. 4.7–4.9).

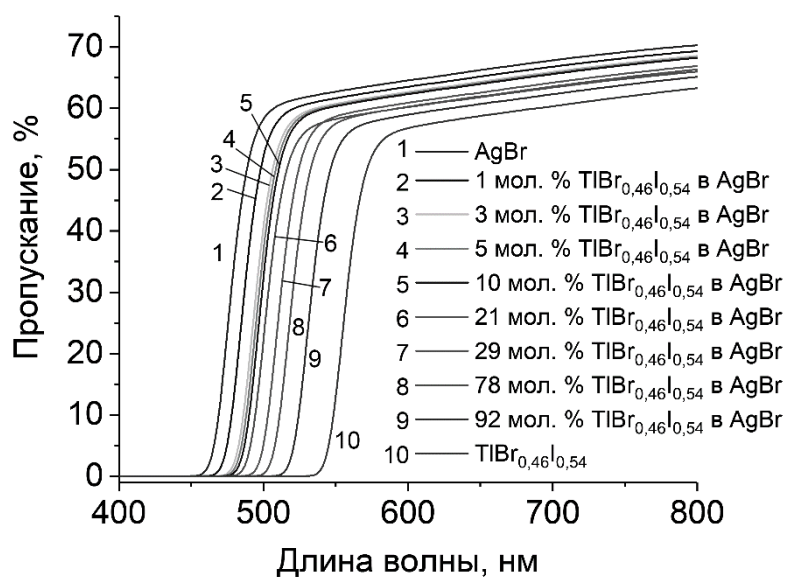


Рис. 4.5. Коротковолновые спектры пропускания образцов поликристаллических пластин системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  толщиной 350 мкм

Зависимость длинноволнового края поглощения от состава для систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  представлена на рис. 4.10–4.11. Видно существенное расширение спектрального диапазона прозрачности до 60 мкм и далее для составов содержанием 83 мол. %  $\text{TlI}$  в  $\text{AgBr}$ .

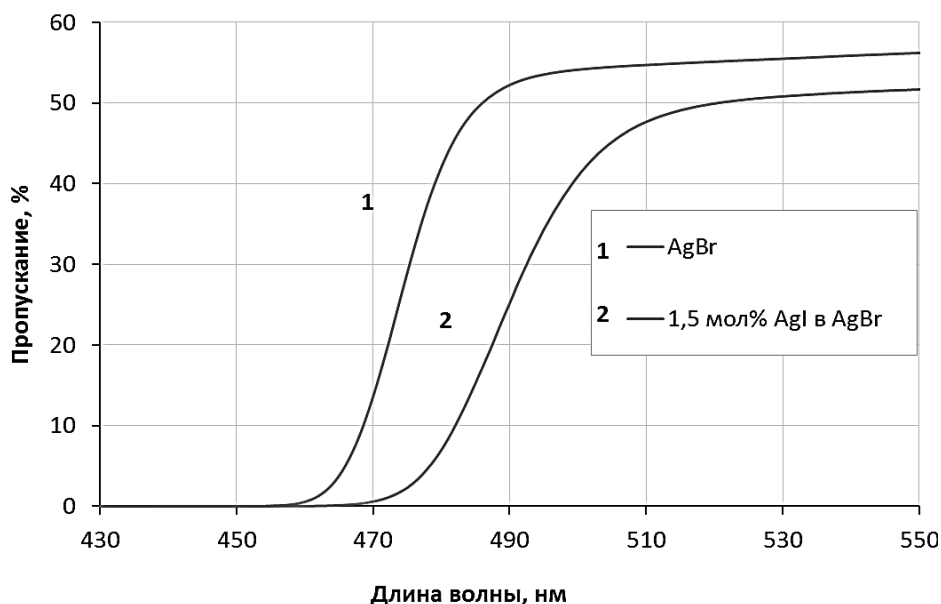


Рис. 4.6. Коротковолновые спектры пропускания образцов поликристаллических пластин системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ , толщиной 350 мкм

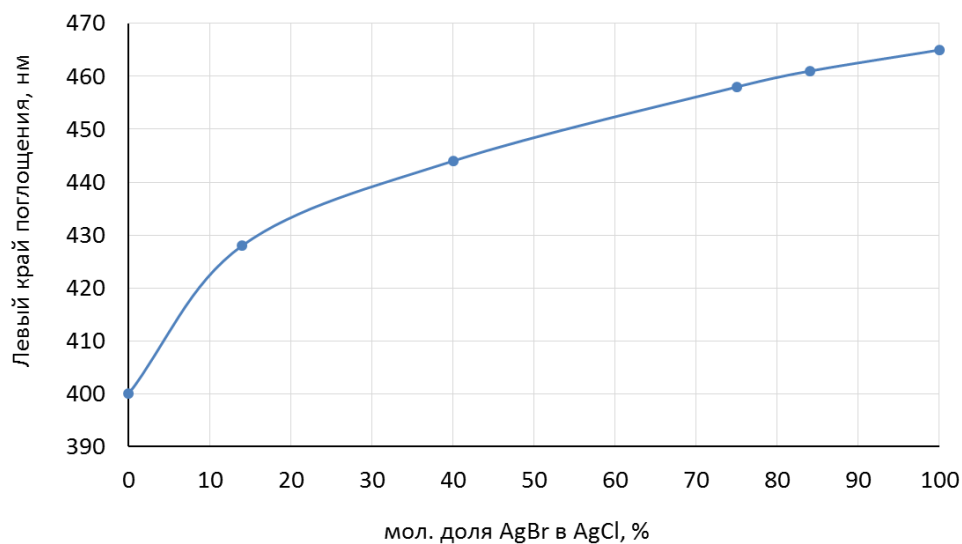


Рис. 4.7. Калибровочная кривая для системы AgCl – AgBr

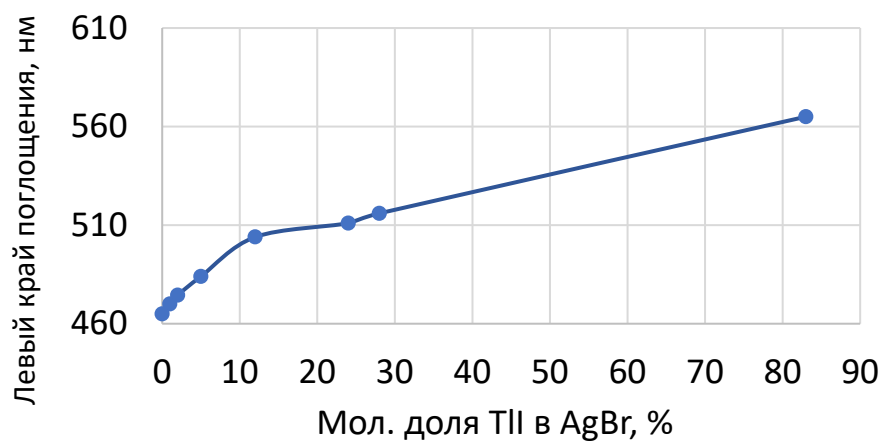


Рис. 4.8. Калибровочная кривая для системы AgBr – TlI

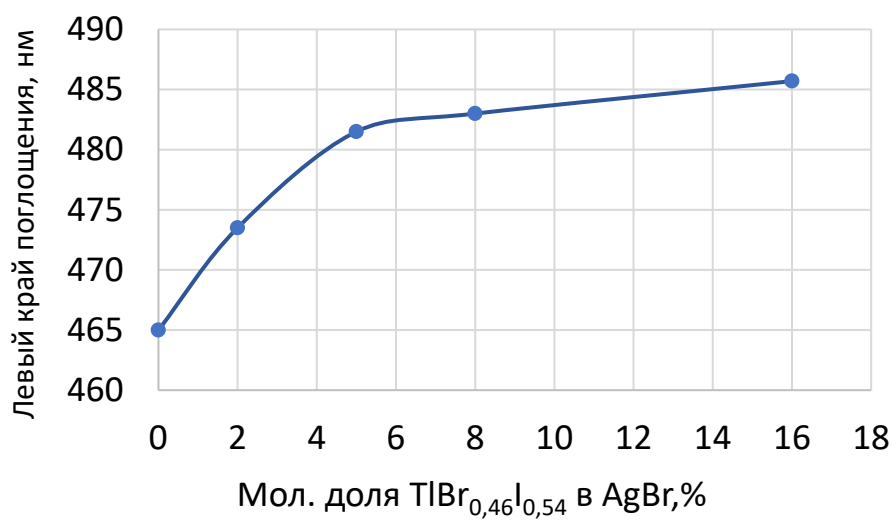


Рис. 4.9. Калибровочная кривая для системы AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub>

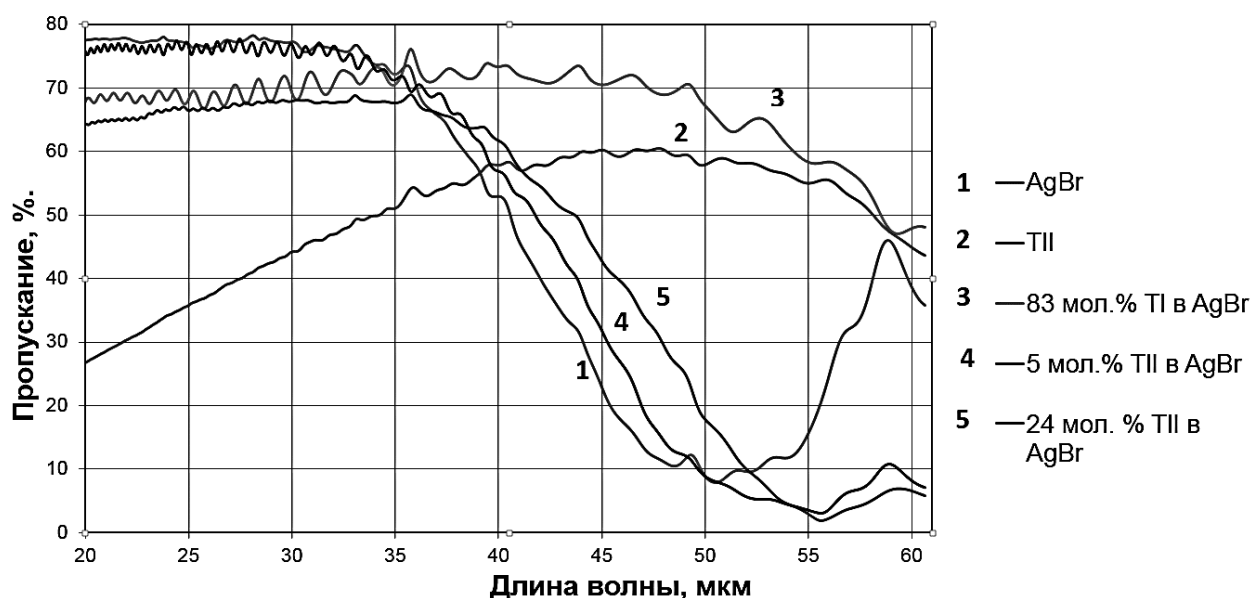


Рис. 4.10. Длинноволновые спектры пропускания образцов поликристаллических пластин системы AgBr – TlI толщиной 350 мкм

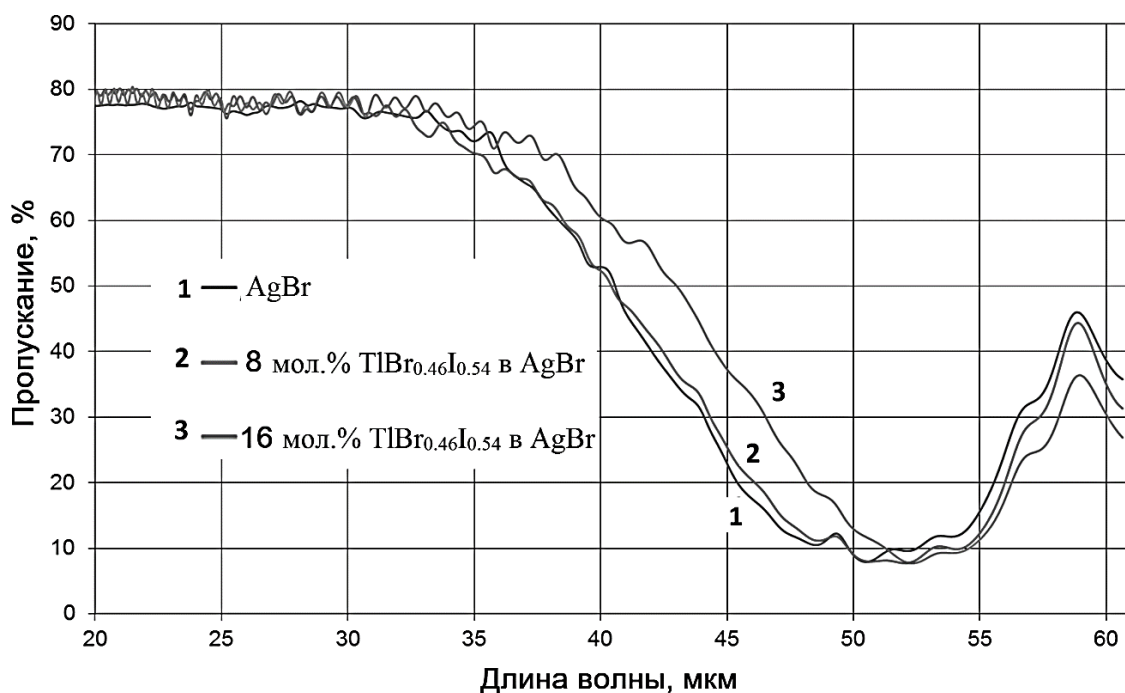


Рис. 4.11. Длинноволновые спектры пропускания образцов поликристаллических пластин системы AgBr –  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  толщиной 350 мкм

Полные спектры пропускания новых кристаллов систем AgBr – TlI, AgBr –  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ , AgBr – AgI снятые в диапазоне 0,19–60,6 мм представлены на рис. 4.12–4.14. Следует отметить, что спектральный диапазон пропускания прозрачности рассматриваемых кристаллов соответствует терагерцовой области в диапазоне от 30 до 60 мкм.

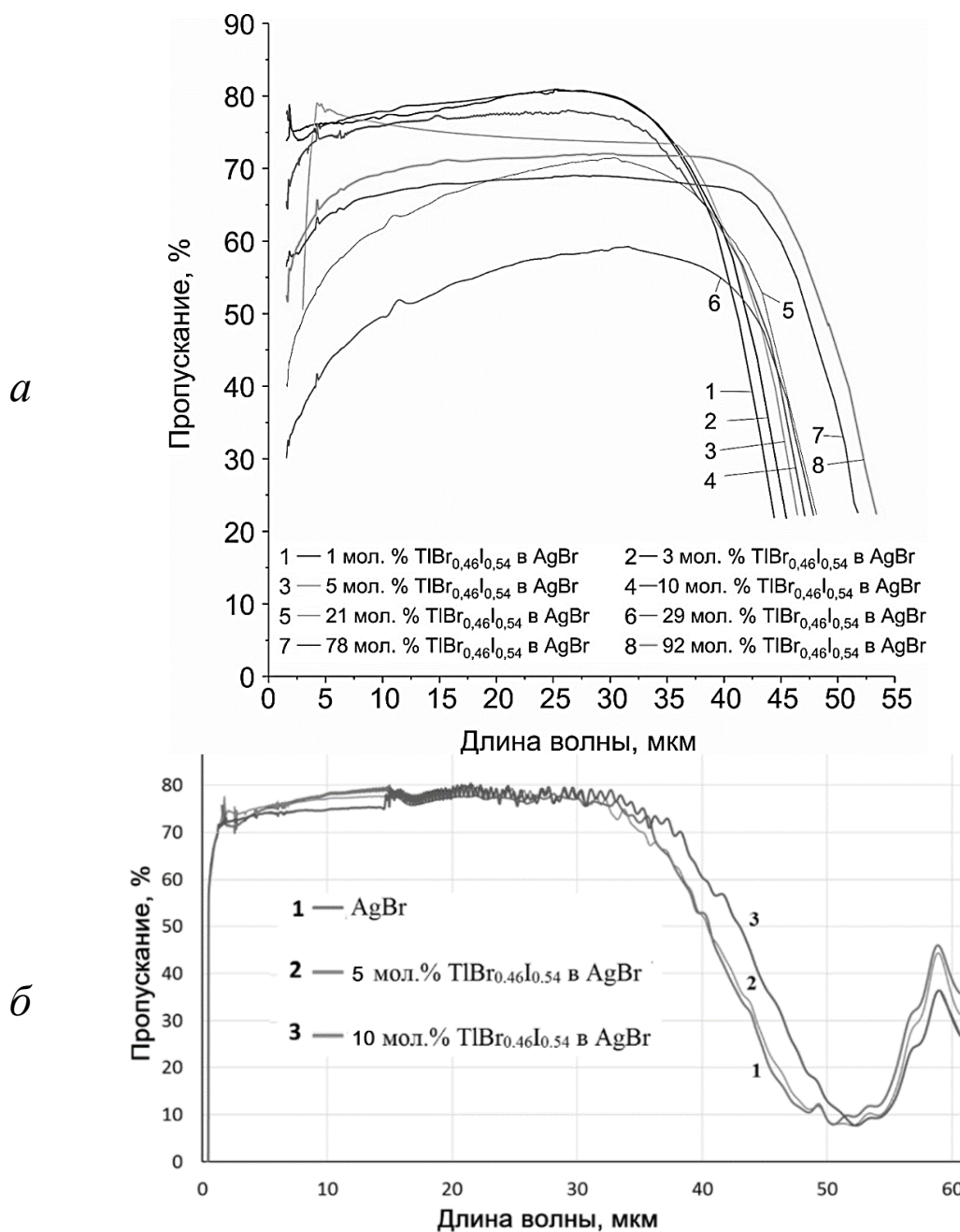


Рис. 4.12. Спектры пропускания кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ :  
 а – спектральное пропускание кристаллов; б – длинноволновые спектры пропускания кристаллов

Разработана новая методика определения состава кристаллов галогенидов металлов по значению длины волны на левом краю поглощения. Суть методики состоит в измерении спектра пропускания пластин из исследуемого кристалла в диапазоне длин волн 400–550 нм с разрешением 0,1 нм (рис. 4.4–4.6). Пластины толщиной  $350 \pm 10$  мкм диаметром  $12 \pm 2$  мм получены методом горячего прессования при температуре 120 °С и усилии 6 т. Значение длины волны на левом краю

определяется методом двух касательных. Далее полученное значение известных составов галогенидов металлов наносится на калибровочную кривую «состав-левый край поглощения» (рис. 4.7–4.9).

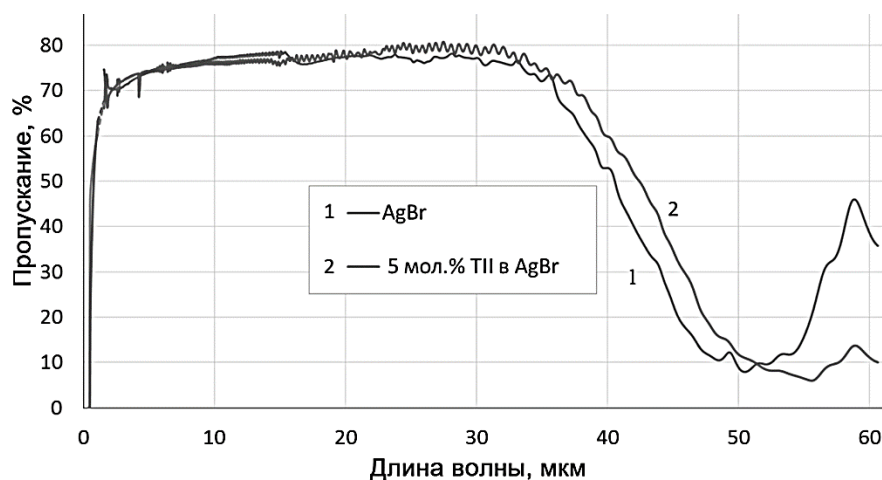


Рис. 4.13. Спектральное пропускание поликристаллических пластин системы AgBr – TlI

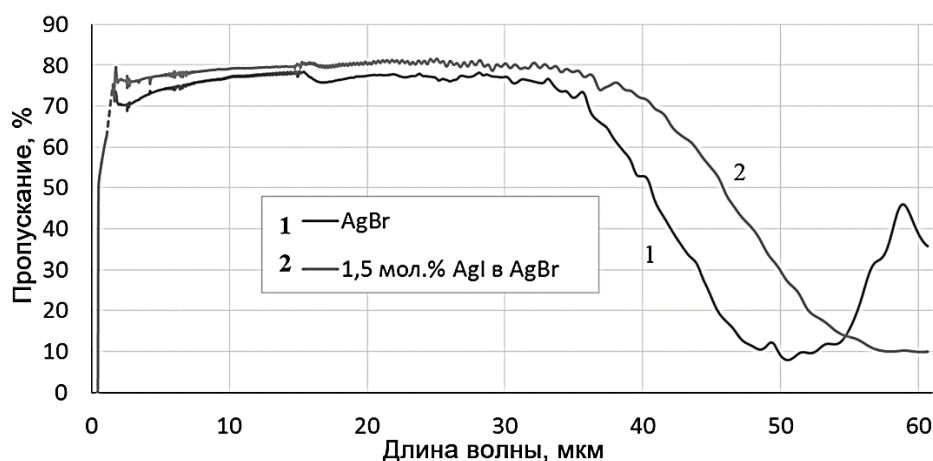


Рис. 4.14. Спектральное пропускание поликристаллических пластин системы AgBr – AgI

Проведено определение контрольных составов пластин с использованием данных калибровочных кривых. Расхождение составило менее 0,1 %.

Используя данную методику были исследованы кристаллы системы AgCl – AgBr по длине. Выявлено, что для кристалла  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  точки минимума на фазовой диаграмме состав по длине постоянен с точностью 1 мол. % при длине кристалла 47 мм, диаметре 13 мм. Для кристалла брутто состава  $\text{AgCl}_{0,67}\text{Br}_{0,33}$  длиной 46 мм, диаметром 13 мм начало кристалла имеет состав 23 мол. % AgBr в AgCl,



а шапка – 37 мол. % AgBr в AgCl. Это связано с существенным отклонением данного состава от точки минимума на фазовой диаграмме системы AgCl – AgBr. Тем не менее такие кристаллы вполне пригодны для проектирования и изготовления ИК-световодов и других оптических изделий.

## 4.2. Определение дисперсии показателя преломления

### 4.2.1. Подготовка образцов

Для проведения исследований, связанных с определением дисперсии показателя преломления, диапазона пропускания, фотостойкости, а также рентгеноструктурного анализа были подготовлены поликристаллические пластины методом горячего прессования, который подробно описан в главе 2 (рис. 4.15). Поликристаллические пластины были изготовлены на основе твёрдых растворов AgCl – AgBr, AgBr – AgI, AgBr – TlI, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>.

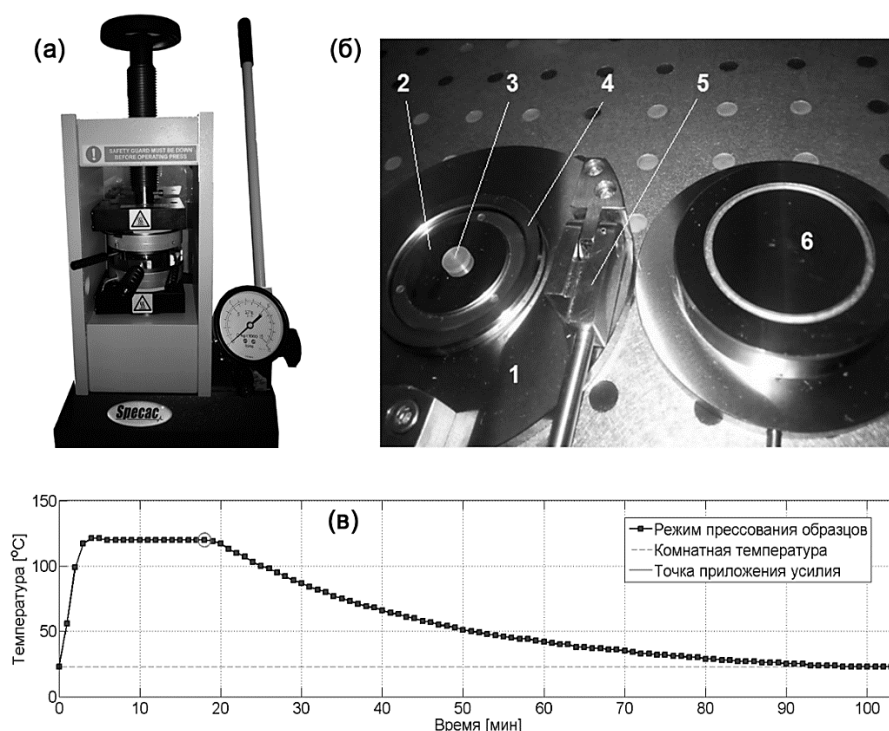


Рис. 4.15. Оборудование для прессования образцов:

- а – ручной гидравлический пресс SPECAC 15 Тон с оснасткой, фронтальный вид; б – оснастка с заготовкой: 1 – нижняя обкладка; 2 – площадка, регламентирующая максимальный диаметр заготовки; 3 – заготовка; 4 – сменное кольцо, регулирующее толщину пластинки; 5 – рычаг для вскрытия оснастки; 6 – верхняя обкладка; в – температурный режим прессования заготовок

Толщина  $d$  измерялась гладким механическим микрометром МК 25-2 (цена деления – 1 мкм) как в центре пластинки, т. е. в месте просвечивания образца лазерным пучком при определении показателя преломления, так и по периметру для контроля плоскопараллельности (рис. 4.16).

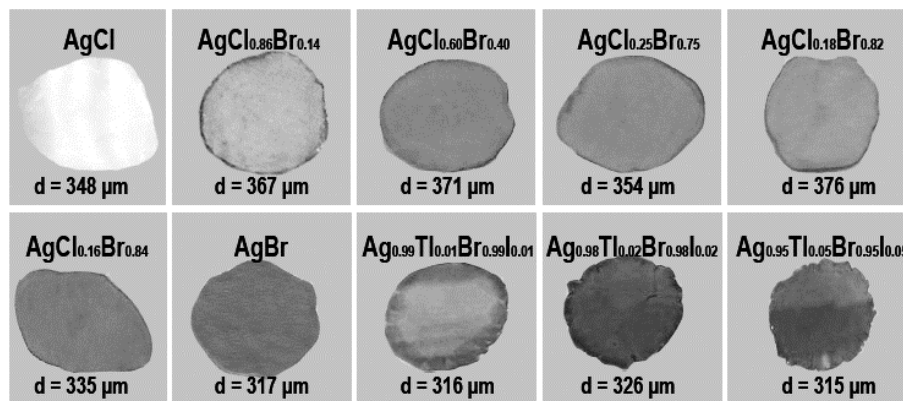


Рис. 4.16. Внешний вид используемых образцов с указанием толщины в месте дальнейшего просвечивания на FTIR

#### 4.2.2. Схема Майкельсона для He-Ne и CO<sub>2</sub> лазера

Являясь обратной задачей в каноничном опыте Майкельсона, методика определения показателя преломления материала по длине волны используемого источника излучения служит лабораторным приемом, точность которого определяется строгостью подсчета колец интерференционной картины при соответствующем угле поворота образца. В основе метода лежит математическая связь самого показателя преломления образца, толщины образца, длины волны используемого лазера, угла поворота образца и наблюдаемого интерференционного порядка. Последний в нашем случае – нечто иное, как количество совмещений интерференционной картины с собой же при повороте пластинки-образца на угол, соответствующий кратности оптического пути рабочей длине волны лазера [3]. Этот метод использован как основной прием для измерения показателя преломления на длине волны красного гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632,8$  нм) и CO<sub>2</sub>-лазера *Synrad 48-series* 10 Вт ( $\lambda = 10,6$  мкм). Основные измерения были выполнены на составах AgCl – AgBr, AgBr – AgI. и AgBr – TlI.

#### *Описание схемы, ход лучей*

В основе метода определения показателя преломления лежит возникновение интерференции двух пучков света, прошедших разный

путь из-за наличия измеряемого образца в одном из рукавов интерферометра. Поворот образца приводит к изменению оптического хода лучей, что вызывает попеременную смену картин усиливающей и ослабляющей интерференции.

Принципиальная схема интерферометра Майкельсона приведена на рис. 4.17. Луч лазера 1 делится на два за счет делителя 7. Один из лучей проходит через последний, затем, достигая зеркала 5, отражается от него и от делителя и принимается экраном 8. Второй луч изначально отражается от делителя, проходит через образец 6, отражается от зеркала 4 и впоследствии достигает экрана. Видно, что отражение от делителя происходит под углом  $45^\circ$ , а от зеркала – под вдвое большим. Для увеличения результирующей интерференционной картины используются линзы в позициях 2 и 3. Из рис. 4.18 можно увидеть, что при повороте образца на угол, соответствующий оптическому пути, не кратному длине волны лазера, картина отличается от изначальной, но в дальнейшем превращается в себя. Количество подобных превращений  $m$  связано с углом поворота образца (углом падения луча на образец)  $\theta$  и показателем преломления  $n$  по следующей формуле [3]:

$$n = -\frac{b^2 + \sin^2 \theta}{2b}, \quad (4.1)$$

где  $b = \frac{m\lambda}{2d} - 1 + \cos \theta$ ,  $\lambda$  – рабочая длина волны лазера,  $d$  – толщина образца. Вывод уравнения приведен далее в разделе.

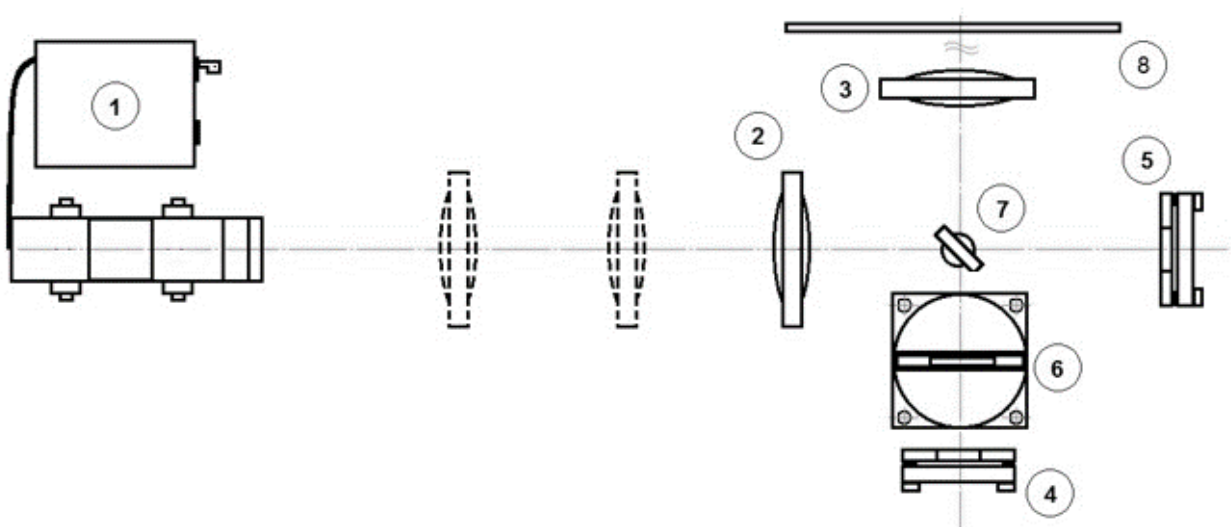


Рис. 4.17. Схема интерферометра Майкельсона с лазером: 1 – лазер, 2 и 3 – линзы, 4 и 5 – зеркала, 6 – держатель образца, 7 – делитель луча, 8 – экран либо матричный приемник ИК-излучения *Spiricon Pyrocam III HR*

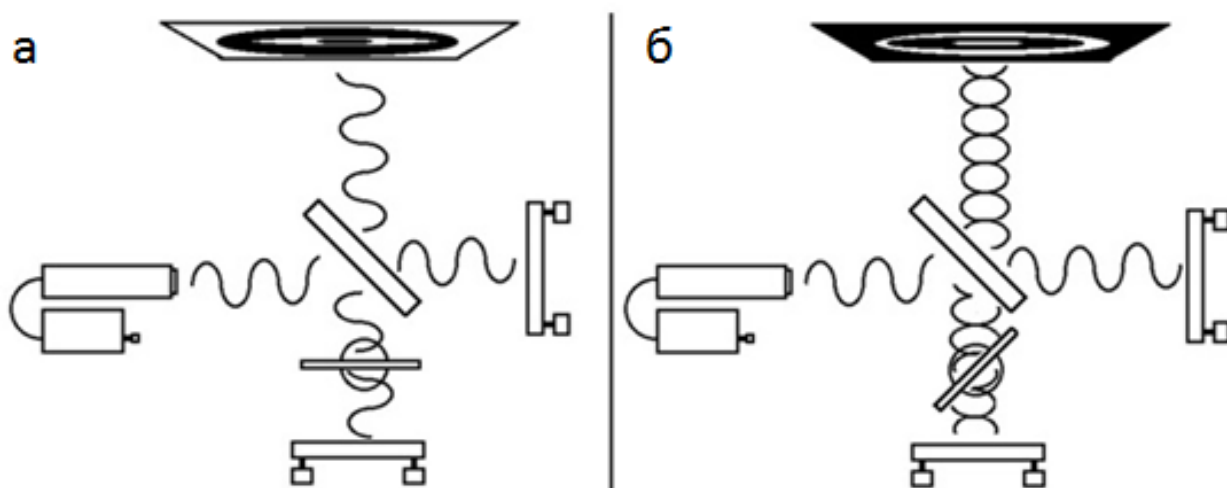


Рис. 4.18. Упрощенная демонстрация фазового сдвига лучей в случаях усиливающей (а) и ослабляющей (б) интерференции при повороте исследуемого образца

В установке в качестве зеркал и делителя использовались пластины кремния и поляризационное стекло соответственно. Зеркала были установлены в двухкоординатные держатели с возможностью вращения последних в плоскости стола и наклонения в перпендикулярной плоскости; продольная координата была фиксирована и в ходе опыта не изменялась, чтобы сохранить разность хода только за счет наличия образца в одном из рукавов. Делитель же был жестко зафиксирован под углом в  $45^\circ$  к проходящему лазерному пучку перпендикулярно плоскости стола. Источником излучения послужил He-Ne лазер (*CVI MellesGriot 25-LHP-121-230*) с рабочей длиной волны 632,8 нм. Образцы помещались в поворотный механизм, допускающий вращение на  $360^\circ$  с шагом  $1^\circ$ . Для предохранения от дневного света каждый образец, представляющий собой светочувствительный материал [2], был накрыт защитой с прорезями для прохождения лазерного пучка. Началу отсчета соответствует тот момент, когда при повороте образца интерференционная картина на экране либо матрице приемника (рис. 4.19) временно становилась статичной, не изменяясь в пределах последующих двух-четырех градусов в обе стороны от первоначального положения.

Для первого образца измерения проводились в диапазоне  $0^\circ - 18^\circ$  с шагом в  $2^\circ$ . Для него была проведена серия как минимум из десяти измерений. Целым значениям  $\Delta t$  соответствовало полное превращение интерференционной картины в себя, очевидно, при прокручивании образца на количество градусов, достаточное для прохождения светом

расстояния, кратного его длине волны. Недостатком такого подхода является необходимость четкого определения  $\Delta m$  в малых углах при фиксированном значении  $\theta$ , что крайне неудобно вследствие влияния возможных вибраций, а также из-за небольших произвольных конформных деформаций и поступательных смещений самой картины интерференции в ходе опыта, что делает определение малых долей  $\Delta m$  трудоемкой задачей. Для остальных образцов был применен другой подход: фиксировалось уже  $\Delta m$  (разумеется, с некой погрешностью в малых углах, когда картина еще мало изменяется, как было сказано выше), и с шагом в десятки  $\Delta m$  – 20, 30, 40, 50 – было определено соответствующее значение  $\theta$ . Метод удобен тем, что вполне точно можно зафиксировать обе связанные величины:  $\theta$ , так как угол определяется с точностью до минуты, и  $\Delta m$  кратно десяти. Десяти серий по четыре измерения в каждой оказалось вполне достаточно для определения  $n$ . Следует отметить, что оба подхода абсолютно равносильны с точки зрения именно расчета искомой величины, так как в любом случае для этого требуются пары чисел ( $\theta$ ,  $m$ ), являющиеся ключевыми данными в обоих подходах.

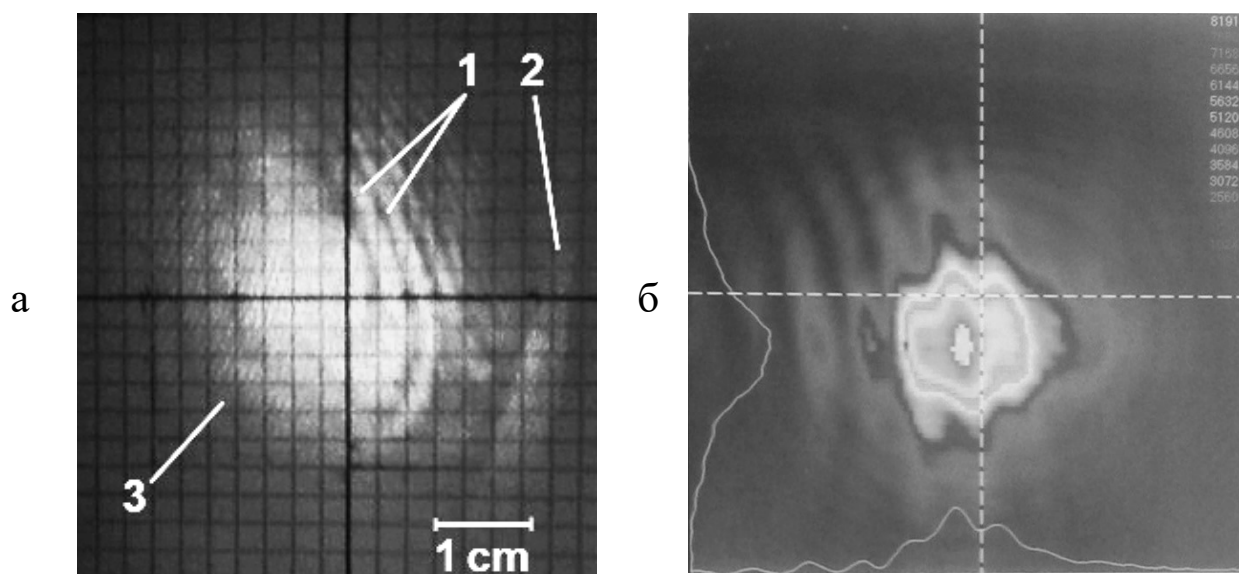


Рис. 4.19. Пример характерной интерференционной картины.

1 – соседние полосы: когда левая полоса, конформно расширяясь при вращении образца по часовой стрелке, занимает место правой, к значению  $\Delta m$  ( $m$ ) добавляется единица; 2 – паразитное пятно из-за отражения луча от задней стенки делителя; 3 – размытые полосы, вызванные непостоянством толщины образца; а – гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 632,8$  нм); б)  $\text{CO}_2$ -лазер ( $\lambda = 10,6$  мкм)

Вывод формулы (4.1) для расчета  $n$  целесообразно начать со схемы падения лазерного пучка на образец и прохождения сквозь него (рис. 4.20).

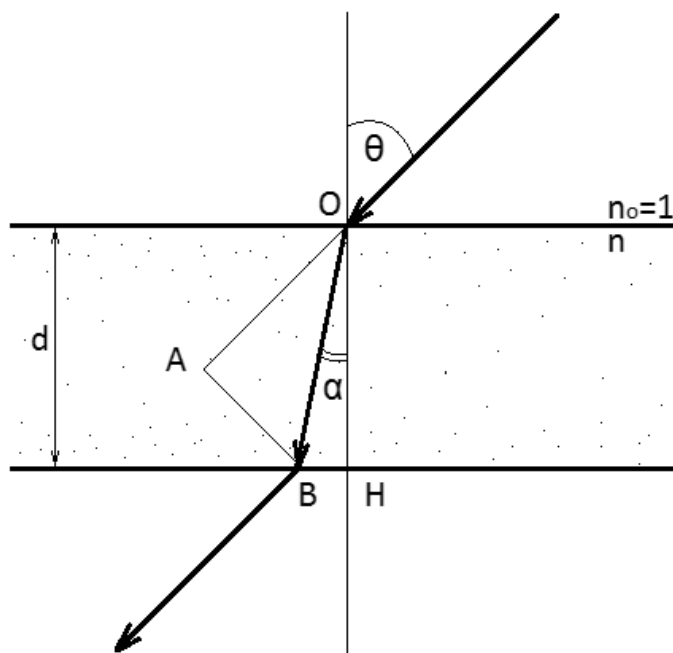


Рис. 4.20. К выводу уравнения (4.1) для расчета показателя преломления [3]

Автор [3] приводит следующую систему уравнений, основанную на известных законах геометрической оптики:

$$\begin{cases} \Delta = 2 \left( \frac{2\pi nd}{\lambda \cos \alpha} - \frac{2\pi d \cos(\theta - \alpha)}{\lambda \cos \alpha} \right) \\ \Delta_0 = 2 \left( \frac{2\pi nd}{\lambda} - \frac{2\pi d}{\lambda} \right) \end{cases}, \quad (4.2)$$

где первое уравнение отвечает разности фаз двух лучей, обусловленной самим наличием образца в одном из рукавов интерферометра, а второе – разности фаз в случае перпендикулярности плоскости образца падающему лучу (углы падения и преломления равны нулю). Коэффициент перед круглой скобкой свидетельствует о том, что луч проходит через каждый из рукавов дважды. Каждое из выражений выводится из записи сдвига фазы. Для рукава с измеряемым образцом, имеющим толщину  $d$  и показатель преломления  $n$ , справедливо следующее: отраженный от зеркала луч падает на образец под углом  $\theta$  к нормали ОН (рис. 4.20); преломляясь в материале образца, луч идет вглубь под меньшим углом преломления  $\alpha$ , согласно закону Снеллиуса. Оптический путь ОВ луча в материале связан с толщиной образца через угол преломления, благодаря чему сдвиг по фазе будет выглядеть так:

$$\frac{2\pi n \overline{OB}}{\lambda} = \frac{2\pi n}{\lambda} \frac{d}{\cos \alpha}, \quad (4.3)$$

так как  $\overline{OB} = \frac{d}{\cos \alpha}$ . В воздухе же, т. е. во втором рукаве интерферометра, оптический путь луча ОА можно связать как с углом преломления луча в первом рукаве, так и с дополнительным к нему углом, равным разности угла падения и угла преломления.

$$\angle AOB = \theta - \alpha,$$

$$\overline{OA} = \overline{OB} \cos(\theta - \alpha) \Rightarrow \overline{OA} = \frac{d \cdot \cos(\theta - \alpha)}{\cos \alpha}. \quad (4.4)$$

Так как показатель преломления воздушной среды равен единице, сдвиг по фазе выражается так:

$$\frac{2\pi \overline{OA}}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d \cos(\theta - \alpha)}{\cos \alpha}. \quad (4.5)$$

При повороте образца на угол  $\theta$  (рис. 4.18 б) изменение в разности фаз равно разности двух выражений в системе (4.2). Эта разность, по сути, кратна разности интерференционного порядка  $m$ , поэтому справедливо равенство  $\Delta - \Delta_0 = 2\pi m$ , что равносильно следующему уравнению для  $m$ :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \left[ n \left( \frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right) - \frac{\cos(\theta - \alpha)}{\cos \alpha} + 1 \right] \quad (4.6)$$

Автор [3] предлагает находить показатель преломления компьютерной итерацией, пока разница интерференционного порядка  $m$  и его выражения в уравнении (4.5) не станет минимальной. Однако можно выразить  $n$  напрямую, воспользовавшись формулировками косинуса разности и закона Снеллиуса для избавления от угла преломления  $\alpha$  в уравнении. Используя сочетание последнего и основного тригонометрического тождества, можно преобразовать уравнение (4.5) таким образом:

$$\frac{m\lambda}{2d} - 1 = \frac{n^2}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} - n - \cos \theta - \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}. \quad (4.7)$$

Проведя замену известных величин из соображений удобства, получим искомое уравнение (4.1), что достигается приведением оставшихся после замены слагаемых к общему знаменателю и избавлением от иррациональности в знаменателе.

В случае очень малых углов падения, когда величина синуса угла падения приблизительно равна величине самого угла падения, автор

[3] предлагает использовать следующую формулу для быстрой приблизительной оценки показателя преломления  $n_{appr}$ :

$$n_{appr} = \frac{\theta^2}{\theta - \frac{m\lambda}{d}} \quad (4.8)$$

### ***Погрешность методики***

Из формулы (4.1) видно, что конечное значение показателя преломления зависит от трех величин – порядка интерференционного максимума  $m$  (или просто порядка интерференции, который сводится к количеству возвращений интерференционной картины в себя), угла поворота образца  $\theta$  [°], равного углу падения луча лазера на образец, и толщины образца  $d$  [мкм]. Эти три величины являются источниками погрешности при определении  $n$ . Представляется рациональным представить абсолютную погрешность как полуразность значений  $n$ , определенных максимально неточно для каждого из трех источников ошибки; при этом относительная погрешность ( $\gamma_n$ ) будет в  $n$  раз меньше. Соответствующие выражения для  $\gamma_n$ , выраженные из исходного уравнения (4.1), представлены в табл. 4.1. В графе «Примечание» указано значение погрешности прибора в максимально удобных единицах измерения.

В данной методике, очевидно, каждому углу поворота соответствует свое значение показателя преломления. Так как для каждого состава угол падения менялся в указанных выше пределах, можно говорить о серии измерений, что подразумевает четвертый источник погрешности вследствие серийности. В таблице он учтен за счет коэффициента вариации  $V$ , рассчитанного через среднее значение  $n$  в выборке ( $x_n$  с чертой), среднеквадратическое отклонение  $\sigma_n$  и  $t$ -критерий Стьюдента для  $i$  измерений в серии и принятой доверительной вероятности 0.95. Тогда суммарной погрешностью будет сумма всех четырех погрешностей. В среднем для данных материалов и методик измерения она составляет 0,005 и не зависит явным образом от конкретного химического состава. Здесь надо отметить, что на рисунках далее в качестве погрешности указан только коэффициент вариации.

Несмотря на то, что методика Майкельсона дает результаты, находящиеся в хорошем согласии с известными данными, она сопряжена с рядом трудностей, обусловленных требованиями к строгости определения угла падения и плоскопараллельности образца. Неавтоматичность метода (ручное управление и считывание с помощью глаза



наблюдателя) заставили рассмотреть более удобный способ определения показателя преломления – спектроскопический и разработать методику определения показателя преломления для твёрдых растворов галогенидов металлов. Несмотря на то, что в его основе лежит та же схема Майкельсона, эта методика характеризуется максимальной автоматичностью и широким набором длин рабочих волн.

Таблица 4.1

Выражения для погрешностей определения показателя преломления, связанных с методикой Майкельсона

Погрешность	Выражение	Примечание
Вклад погрешности интерференционного порядка	$\gamma_{\Delta nm} = \frac{1}{2n}  n_1 - n_2 ,$ <p>где <math>n_j = -0,5(b_j^2 + \sin^2 \theta)/d</math>, и <math>b_j = \lambda(m \pm \Delta m_{max})/2d - 1 + \cos \theta</math></p>	$\Delta m_{max} = 0,25$ , [3]  $j = 1$ или $2$
Вклад погрешности микрометра	$\gamma_{\Delta nd} = \frac{1}{2n}  n_1 - n_2 ,$ <p>где <math>n_j = -0,5(b_j^2 + \sin^2 \theta)/d</math>, и <math>b_j = m\lambda/2(d \pm \Delta d) - 1 + \cos \theta</math></p>	$\Delta d = 2$ мкм,  $j = 1$ или $2$
Вклад погрешности определения угла падения пучка	$\gamma_{\Delta n \theta} =$ $= \left  \frac{(b_1^2 - b_2^2) + [\sin^2(\theta + \Delta\theta/2) - \sin^2(\theta - \Delta\theta/2)]}{4n(b_1 - b_2)} \right ,$ <p>где <math>b_j = m\lambda/2d - 1 + \cos(\theta \pm \Delta\theta/2)</math></p>	$\Delta\theta = 1'$ ,  $j = 1$ или $2$
Вклад серийности (коэффициент вариации)	$V = \frac{\sigma_n}{\bar{x}_n} t(i, 0,95)$	$i = 4$ или $7$

#### 4.2.3. Спектроскопическое определение действительной части показателя преломления

Автоматизированная модификация методики Майкельсона оказалась более удобной для определения действительной части показателя преломления. Она реализована в ИК-Фурье-спектрометре и отличается лишь тем, что, во-первых, источником излучения является широкополосный источник – глобар (а не источник с фиксированной длиной волны), а во-вторых, картина интерференции не наблюдается глазом оператора, а представляется в виде спектра пропускания, получаемого за счет блока Фурье-разложения. В случае достаточно малой толщины и стабильной плоскопараллельности образцов на спектре может

наблюдаться устойчивая интерференция, обусловленная отражением луча от противоположных стенок пластинки. Этот эффект можно использовать для определения показателя преломления пластинки [4]. Суть подхода в том, что количество интерференционных пиков  $N$  в окрестностях интересующей длины волны (например 10,6 мкм, т. е.  $\sim 943 \text{ см}^{-1}$ ) однозначно связано с  $n$  и толщиной образца  $d$ :

$$n = \frac{N \cdot 10^4}{2d(\nu_2 - \nu_1)}, \quad (4.9)$$

где  $\nu_i$  – значения спектроскопической частоты [ $\text{см}^{-1}$ ] на границах диапазона, выбранного для подсчета пиков, а  $10^4$  – коэффициент перехода от длины волны  $\lambda$  [мкм] к частоте через  $\nu = 10^4 / \lambda$ . Данная формула справедлива в том случае, если уровень пропускания остается постоянным по величине во всем диапазоне длин волн (спектроскопических частот), выбранном для подсчета пиков. Без этого приближения в правую часть формулы входило бы слагаемое  $\lambda(dn / d\lambda)$  со знаком «минус» [5], учитывающее наклон спектра, который иногда отличен от нуля. Для нивелирования погрешности этого приближения нужно оценить геометрию пика и выбрать равноправные максимумы (или минимумы) на границе рассматриваемого диапазона, которые не всегда совпадают с истинными из-за небольшого наклона спектра. Данной методикой были определены показатели преломления всех составов твёрдых растворов галогенидов металлов. Спектр пропускания характерных образцов приведен на рис. 4.21.

Его УФ-БИК-часть от 0,19 до 1,10 мкм снята на *UV-NIR* спектрофотометре *Shimadzu UV-1800* с нанометровым разрешением и однократным сканированием. *MIR* (среднеинфракрасная) часть от 2,0 до 40,0 мкм снята на спектрофотометре *Shimadzu IRPrestige-21* (принцип *FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy*) с делителем  $\text{CsI}$  (ограничивает глобар до 41,6 мкм), детектором *DLaTGS* (дейтерированный триглицинсульфат, легированный *L*-аланином) и двадцатикратным сканированием с разрешением  $8 \text{ см}^{-1}$ . Вставка на рис. 4.21 – фрагмент спектра  $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ , снятого с большим разрешением ( $0,5 \text{ см}^{-1}$  при тридцатикратном сканировании). На фрагменте видны десять идеальных пиков (точнее, разница в десять пиков между двумя крайними), по которым и был определен показатель преломления.

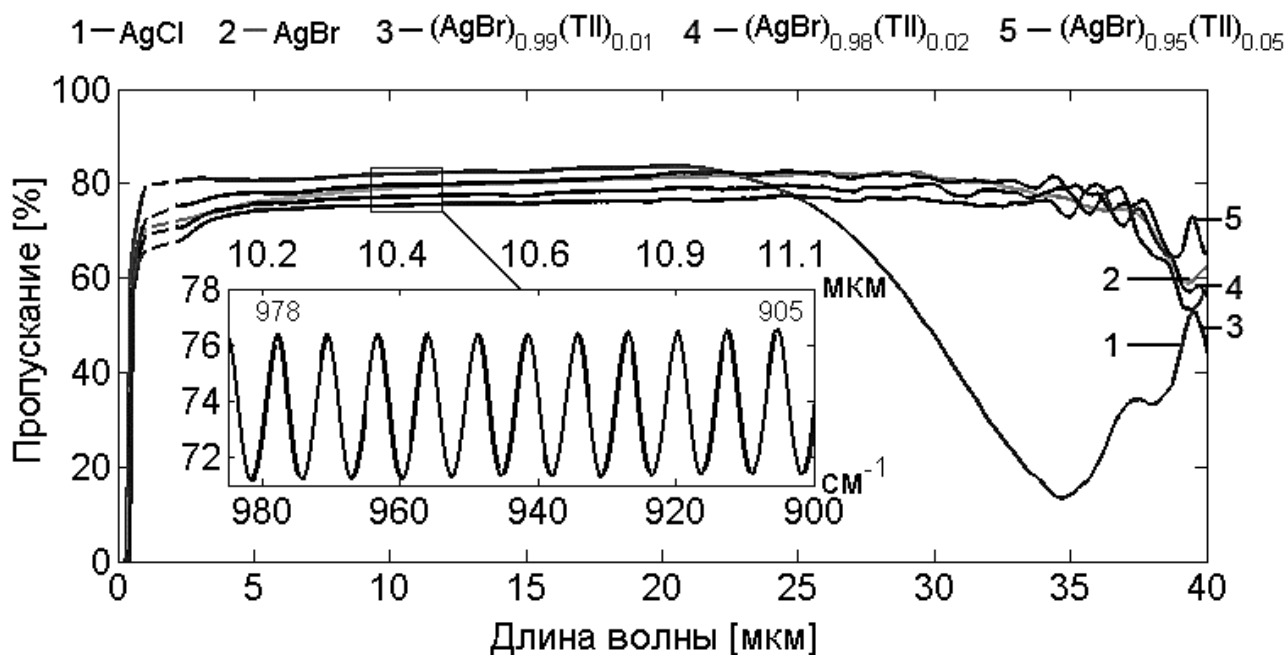


Рис. 4.21. Спектры пропускания трех составов, содержащих моноидод таллия, в сравнении со спектрами чистых хлорида и бромиде серебра.

Пунктиром отмечена область, выпадающая из рабочих диапазонов спектрофотометров. Вставка показывает увеличенный фрагмент спектра  $\text{Ag}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Br}_{0.99}\text{I}_{0.01}$  с сильной интерференцией в области  $10,6 \pm 0,5$  мкм, снятого с высоким разрешением с целью определения по нему показателя преломления

### Обоснование выбора количества пиков

В принятом ранее приближении, согласно которому множителем, ответственным за изменение показателя преломления с длиной волны, можно пренебречь, возникает примечательное следствие. Как видно из уравнения (4.9), показатель преломления прямо пропорционален числу пиков  $N$  и обратно пропорционален разности спектроскопических частот, причем связь последних двух величин очевидна. Несмотря на это, она не прямая, так как в реальности учитывает дисперсию, выражающуюся в том числе в наклоне спектра. В частности, это приводит необходимости выбрать такое количество пиков, в пределах которых показатель преломления может быть определен с наибольшей достоверностью. В данном случае мы использовали  $N=10$  пиков, так как ниже этого значения вклад спектрометра в погрешность определения  $n$  был значительным, а после этого значения спектр претерпевал наклон, из-за которого нельзя было в полной мере воспользоваться

формулой (4.9). Пример варьирования показателя преломления с числом пиков показан на рис. 4.22. На вставке видно, что большее количество пиков соответствует меньшей погрешности определения  $n$ .

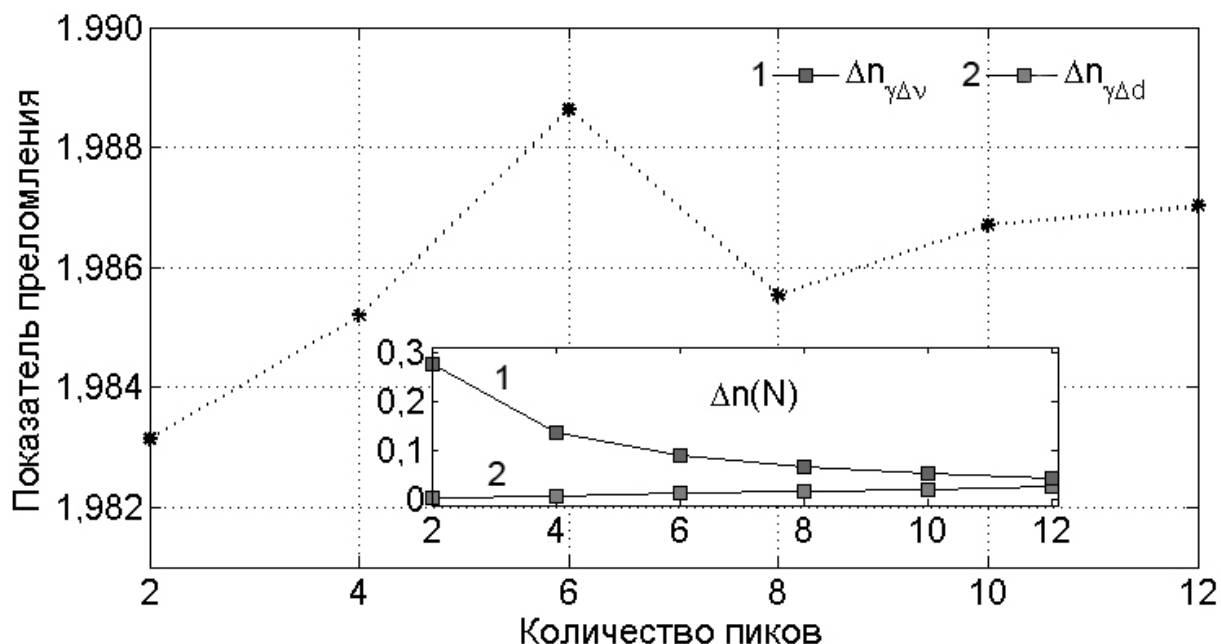


Рис. 4.22. Зависимость показателя преломления от количества интерференционных пиков ( $N$ ) на примере хлорида серебра.

Вставка демонстрирует оптимальное значение  $N$  с точки зрения снижения суммарного вклада основных погрешностей определения  $n_{\text{AgCl}}$ .  $\Delta n_{\gamma\Delta\nu}$  и  $\Delta n_{\gamma\Delta d}$  – абсолютные погрешности спектрометра и микрометра, соответственно

### Погрешность методики

Как видно из уравнения (4.9), в приближении равного пропусканию в интервале снимаемых пиков, вклад в погрешность определения показателя преломления может дать разрешение спектрофотометра ( $\Delta\nu$  [см<sup>-1</sup>]) и погрешность микрометра ( $\Delta d$  [мкм]). При рассмотрении абсолютной погрешности нахождения показателя преломления как полуразности значений  $n$ , определенных максимально неточно, т. е. при экстремальных значениях каждой из погрешностей приборов, выражения для относительной погрешности (меньше абсолютной в  $n$  раз) принимают вид, указанный в табл. 4.2. В среднем суммарная относительная погрешность составила 0,004. Выражения для погрешностей определения показателя преломления, связанных со спектроскопической методикой для *UV-NIR* спектрофотометра, представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Выражения для погрешностей определения показателя преломления, связанных со спектроскопической методикой [6]

Погрешность	Выражение	Примечание
Вклад погрешности FTIR в расчете на $\nu$ -шкалу	$\gamma_{\Delta\nu} = \left  \frac{N}{2nd} \cdot \frac{10^4}{[(\nu_1 - \nu_2)^2 - \Delta\nu^2]} \Delta\nu \right $	$\Delta\nu = 0,5 \text{ см}^{-1}$
Вклад погрешности микрометра в расчете на $\nu$ -шкалу FTIR	$\gamma_{\Delta nd} = \left  \frac{N}{2n(\nu_1 - \nu_2)} \cdot \frac{10^4}{(d^2 - \Delta d^2)} \Delta d \right $	$\Delta d = 2 \text{ мкм}$

#### 4.2.4. Определение мнимой части показателя преломления

В соображениях, указанных выше, как и в дальнейших расчетах и рассуждениях, речь идет о действительной части показателя преломления  $n$ , так как именно эта величина отвечает за взаимодействие материала с пропускаемым через него мало поглощаемым излучением. Однако спектроскопическая методика позволяет определить и мнимую часть показателя преломления  $k$ , отвечающую за экстинкцию света в материале (поглощение и гашение). С этой точки зрения полный, комплексный показатель преломления записывается как

$$\eta = n - ik. \quad (4.10)$$

Авторы [7] предлагают изящную методику вычисления коэффициента экстинкции по спектру пропускания через интерпретацию закона Бугера–Ламберта. Следуя их логике, коэффициент  $k$  выводят из показателя поглощения  $K$ , что справедливо для конкретной длины волны:

$$k = \frac{K\lambda}{4\pi}. \quad (4.11)$$

В свою очередь, показатель поглощения находится следующим образом:

$$K = \frac{-\ln(\alpha)}{d}, \quad (4.12)$$

где  $d$  – толщина образца [мкм], а  $\alpha$  – соотношение прошедшей через образец и исходной интенсивностей света либо связанных с ней характеристик. Авторы [7] предлагают следующую интерпретацию  $\alpha$  для

спектра пропускания пластинки с четкой интерференцией в рассматриваемом диапазоне длин волн при условии слабого поглощения света:

$$\alpha = \frac{(n+1)^2[(T_{\max}/T_{\min})^{1/2}-1]}{(n-1)^2[(T_{\max}/T_{\min})^{1/2}+1]}, \quad (4.13)$$

где  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  – значения пропускания на экстремумах центрального пика, соответствующего искомой длине волны. Относительные погрешности расчета коэффициентов отражения, экстинкции и показателя поглощения представлены в табл. 4.3.

#### 4.2.5. UV-NIR спектроскопическое определение показателя преломления на краю поглощения

Располагая всем *UV-MIR*-спектром для каждого материала, как на рис. 4.23, можно определить показатель преломления и в *UV-NIR*-области. И если от 1 мкм  $n$  можно определять спектроскопически благодаря стабильной и четкой интерференции, в ближневолновой области эта методика не дала интерференцию. В первую очередь это обусловлено тем, что метод горячего прессования не позволяет получить пластинки толщиной в несколько микрометров, где *UV-NIR*-интерференция могла бы наблюдаться; но даже в случае получения ее вблизи края окна прозрачности материала (в данном случае это видимая область) показатель преломления на самом краю удобнее и точнее определять другой методикой.

#### **Определение края поглощения в $\lambda$ -эквиваленте**

*UV-NIR*-спектры всех образцов были пересняты с помощью того же спектрофотометра (*Shimadzu UV-1800*). Помимо ярко выраженной интерференции вблизи 1 мкм, усиленной увеличением разрешения съемки до 0.05 нм, которая будет обсуждена далее, спектры позволяют весьма точно определить длину волны края собственного поглощения (рис. 4.23).

Край поглощения определялся известной методикой двух касательных. Она заключается в следующем: рассматриваются два участка спектра вблизи края поглощения; оба они являются прямыми в определенном диапазоне; в этом диапазоне выбираются две точки и через последние проводятся прямые; абсциссой точки их пересечения будет являться длина волны края поглощения (рис. 4.24). Уравнения обеих

аппроксимирующих кривых – «левой»  $Y_l(X)$  и «правой»  $Y_r(X)$  – выглядят так (расшифровка следует из рис. 24):

$$\begin{cases} Y_l = \frac{(Y_{12}-Y_{11})(X-X_{11})}{X_{12}-X_{11}} + Y_{11} \\ Y_r = \frac{(Y_{22}-Y_{21})(X-X_{21})}{X_{22}-X_{21}} + Y_{21} \end{cases}, \quad (4.14)$$

где  $X$  – это переменная в виде массива длин волн, экспортированного из спектра, нм.

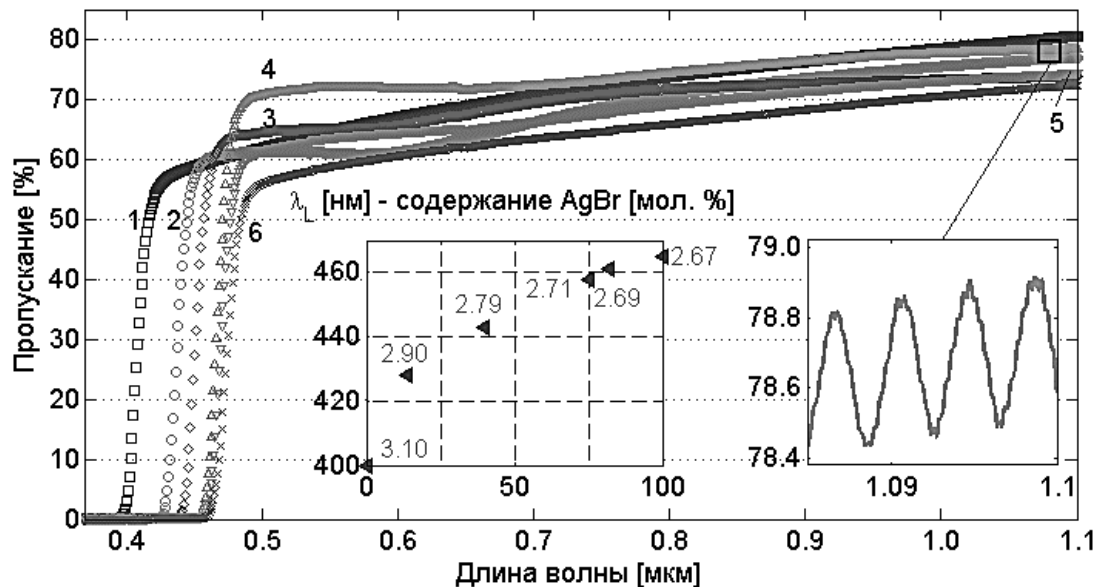


Рис. 4.23. *UV-NIR*-спектр пропускания шести пластинок  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Содержание замещающего агента ( $\text{AgBr}$ ), мол. %: 1 – 0; 2 – 14; 3 – 40; 4 – 75; 5 – 82; 6 – 100. Левая вставка: зависимость края собственного поглощения ( $\lambda_L$ , нм) и ширины запрещенной зоны ( $E_g$ , эВ) от состава. Правая вставка – увеличенный фрагмент спектра  $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$  с разрешением 0,05 нм для спектроскопического определения показателя преломления

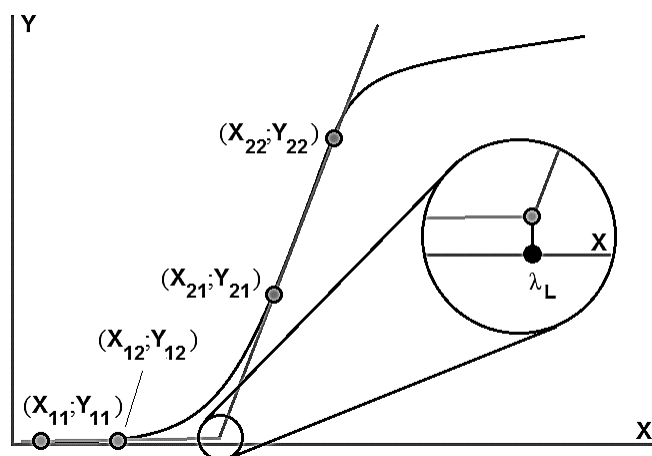


Рис. 4.24. К методу двух касательных применительно к определению длины волны края собственного поглощения

Таблица 4.3

Относительные погрешности расчета коэффициентов отражения, экстинкции и показателя поглощения

Коэффициент отражения		
1	2	3
Погрешность	Выражение	Примечание
Френелевское отражение при нормальном падении	$\gamma_{\Delta Rn} = \frac{2}{R} \left  \frac{(P-Q)(1-QP)}{(Q+1)^2(P+1)^2} \right $ , где $Q = n + \Delta n, P = n - \Delta n$	$\Delta n = 2n \sum_i \gamma_{\Delta ni},$ $\gamma_{\Delta ni}$ см. в таблице 4.1
Показатель поглощения из закона Бугера–Ламберта		
Погрешность	Выражение	Примечание
Вклад погрешности микрометра	$\gamma_{\Delta Kd} = - \frac{\ln(T)}{K} \frac{\Delta d}{d^2 - \Delta d^2}$	$\Delta d = 2$ мкм
Вклад погрешности спектрофотометра в расчете на Т-шкалу	$\gamma_{\Delta KT} = \frac{1}{2Kd} \ln \left( \frac{T + \Delta T}{T - \Delta T} \right)$	$\Delta T = 2.75 \cdot 10^{-3}$
Показатель поглощения в ближайшей окрестности края поглощения [8, 9]		
Метод	Выражение	Примечание
В присутствии интерференции	$\gamma_{\Delta Kd} = \frac{\Delta d}{(d - \Delta d)^2} \left  \frac{\ln(\alpha)}{K} \right $ , где $\alpha = \frac{1}{R} \frac{\sqrt{T_{max}/T_{min}} - 1}{\sqrt{T_{max}/T_{min}} + 1}$	$\Delta d = 2$ мкм
	$\gamma_{\Delta KR} = \frac{1}{Kd} \left  \ln \frac{R - \Delta R}{R + \Delta R} \right $	$\Delta R = 2R\gamma_{\Delta R}$



Окончание табл. 4.3

1		2	3
В присутствии интерференции	Вклад погрешности спектрофотометра в расчете на Т-шкалу	$\gamma_{\Delta KT} = \frac{1}{Kd} \left  \ln \frac{(\sqrt{A'/C'} - 1)(\sqrt{B'/D'} + 1)}{(\sqrt{A'/C'} + 1)(\sqrt{B'/D'} - 1)} \right , \text{ где}$ $A' = T_{\max} + \Delta T, B' = T_{\max} - \Delta T,$ $C' = T_{\min} - \Delta T, D' = T_{\min} + \Delta T$	$\Delta T = 2.75 \cdot 10^{-3}$
	Вклад погрешности микрометра	$\gamma_{\Delta Kd} = \left  \frac{-\Delta d}{(d - \Delta d)^2} \cdot \frac{\ln(\alpha^*)}{K} \right , \text{ где}$ $\alpha^* = \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2}$	$\Delta d = 2 \text{ мкм}$
	Вклад погрешности определения R	$\gamma_{\Delta KR} = \frac{1}{2Kd} \left  \ln \left( \frac{A''}{B''} \frac{A'' + \sqrt{A'^2 + 2T(1-A'')^2}}{B'' + \sqrt{B'^2 + 2T(1-B'')^2}} \right) \right , \text{ где}$ $A'' = 1 - R - \Delta R, B'' = 1 - R + \Delta R$	$\Delta R = 2R\gamma_{\Delta R}$
	Вклад погрешности спектрофотометра в расчете на Т-шкалу	$\gamma_{\Delta KT} = \frac{1}{2Kd} \left  \ln \left[ \frac{2L'}{Q'} \left( 1 + \frac{2R^2 P'}{L'} + \sqrt{1 + \frac{4R^2 P'}{L'}} \right) \right] \right , \text{ где}$ $L' = (1 - R)^4, \bar{Q}' = (T - \Delta T)^2, P' = (T + \Delta T)^2$	$\Delta T = 2 \cdot 10^{-5}$
<b>Коэффициент экстинкции</b>			
Погрешность		Выражение	Примечание
Вклад погрешности определения K		$\gamma_{\Delta Kk} = \frac{\lambda}{4\pi k} \Delta K$	$\Delta K = 2K \sum_i \gamma_{\Delta Ki}$
Вклад погрешности спектрофотометра в расчете на λ-шкалу		$\gamma_{\Delta k\lambda} = \frac{K}{4\pi k} \Delta \lambda$	$\Delta \lambda = 5 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}$

При использованном разрешении 1 нм данная методика не позволяет различить составы с разницей в концентрации замещающего агента менее 2 мол. %, поэтому для образцов с содержанием AgBr в 82 и 84 мол. % значение края поглощения получилось одинаковым. Поэтому на дальнейших графиках второй состав отсутствует. Результаты определения  $\lambda_L$  приведены на вставке к рис. 4.23. Очевидно, край поглощения сдвигается в сторону бóльших длин волн при увеличении содержания замещающего компонента AgBr в системе AgCl – AgBr и TlI в системе AgBr – TlI.

#### 4.2.6. Дисперсия показателя преломления

Для составов кристаллов систем  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ );  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  рассмотрена дисперсия показателя преломления в зависимости от длины волны. Показатели преломления определялись на длине волны 632,8 нм, левом краю поглощения в диапазоне длин волн 0,4–0,5 мкм и спектроскопическим методом в диапазоне длин волн 0,9–4,0 мкм.

##### 4.2.6.1. Результаты измерения показателя преломления на $\lambda = 632,8$ нм

Значения показателей преломления представлены на рис. 4.25 [10] в усреднении по углу поворота и на рис. 4.26 сравнении с данными авторов группы Тель-Авивского университета *TAU*, Израиль, полученными для монокристаллических заготовок [11]. Видно, что образцам с бóльшим содержанием хлорида серебра присуща нелинейность показателя преломления от состава. Также видно, что наши значения показателей преломления образцов с относительно маленькой разницей в содержании бромид-анионов иногда лежат в пределах коэффициентов вариации друг друга, при этом средние значения удовлетворяют данным группы *TAU*.

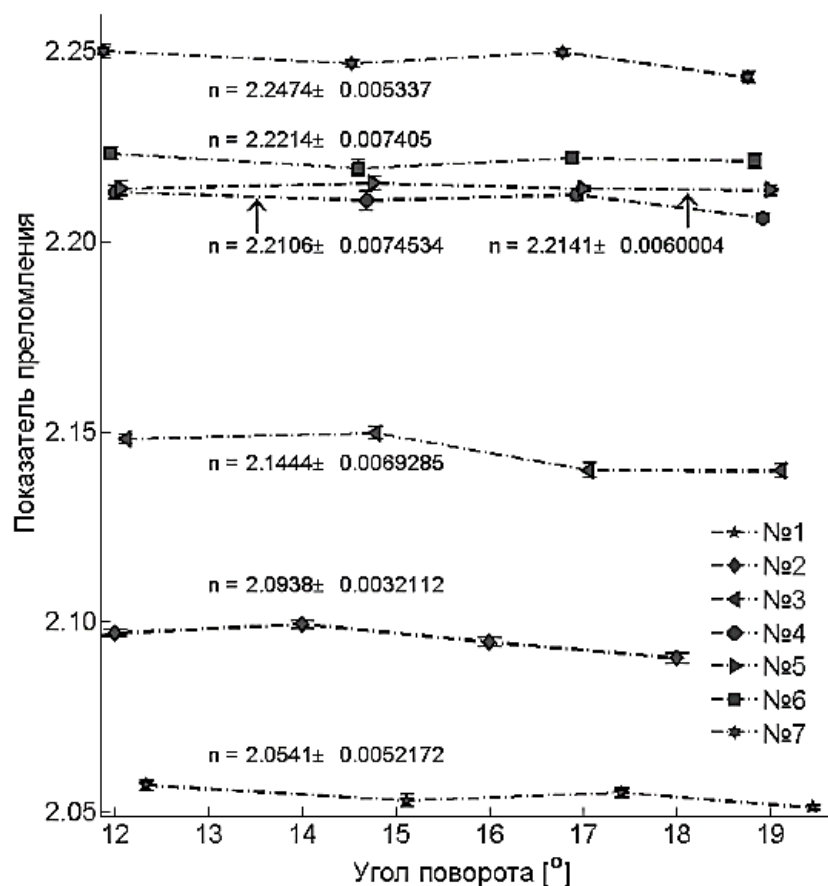


Рис. 4.25. Зависимость показателя преломления образцов AgCl-AgBr от угла падения луча. Соответствие номеров образцов и содержания бромида серебра в твердом растворе, мол. %: 1 – 0; 2 – 14; 3 – 40; 4 – 75; 5 – 82; 6 – 84; 7 – 100

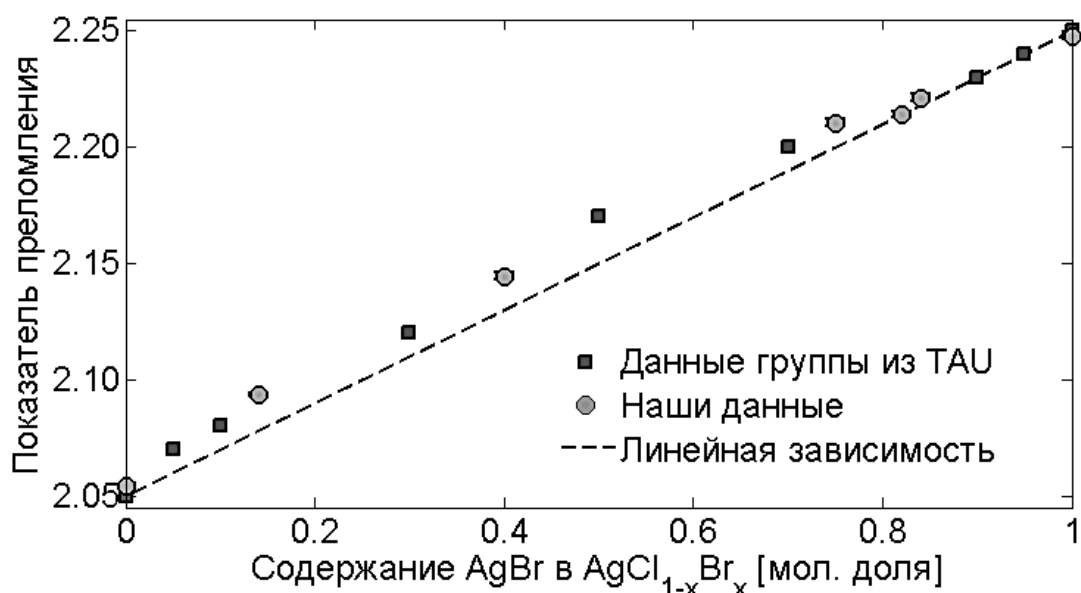


Рис. 4.26. Результаты измерения показателя преломления образцов (круглые отметки) в сравнении с данными иных составов авторов [11] (квадратные отметки)

#### 4.2.6.2. Результаты спектроскопического измерения показателя преломления на длине волны 10.6 мкм

Результаты спектроскопического измерения показателя преломления на центральной длине волны 10,6 мкм представлены на рис. 4.27. Эти данные не противоречат данным группы *TAU* [11]. Тренд почти линейен, за исключением небольшой нелинейности в окрестностях хлорида серебра. О линейности этой зависимости для образцов, содержащих монойодид таллия, говорить рано, пока не изучена вся система, т. е. до известного предела взаимной растворимости. На данном этапе видно, что показатель преломления растет с увеличением содержания замещающего агента в твердом растворе, и для системы AgBr – TlI на рассмотренном участке концентраций это происходит примерно в семь раз быстрее, чем для системы AgCl – AgBr [10].

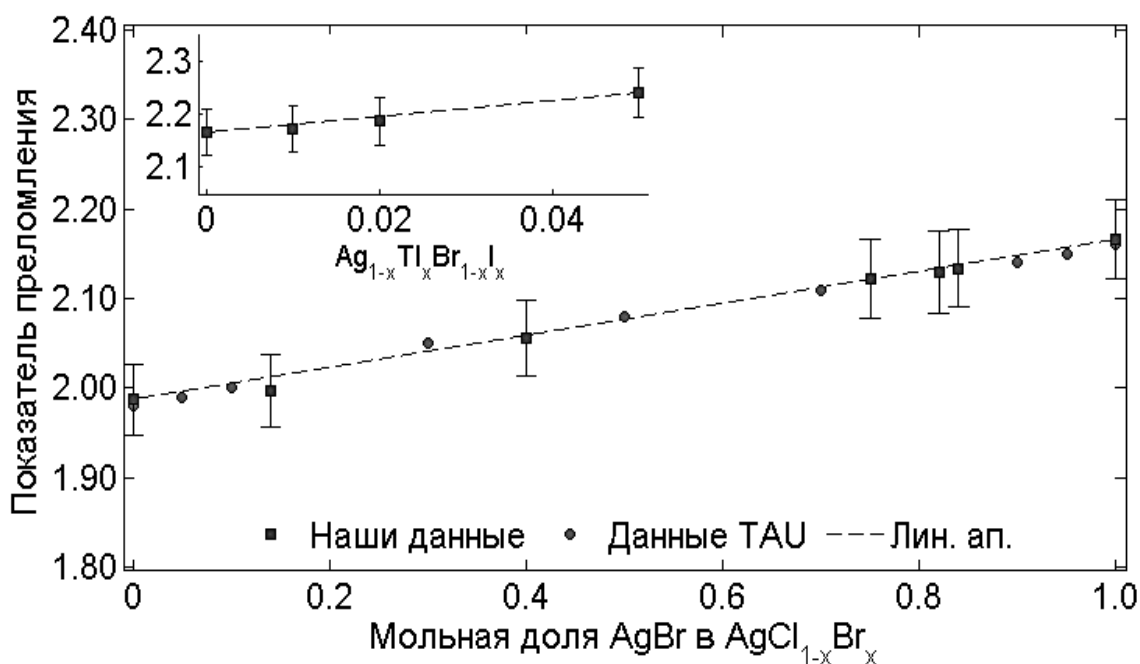


Рис. 4.27. Показатель преломления образцов  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в сравнении с данными группы *TAU* и  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ; на вставке) на длине волны 10,6 мкм.

#### 4.2.6.3. Модели расчета показателя преломления на краю поглощения

Знание края поглощения позволяет рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  [эВ]. Последняя нужна в данной работе лишь для дальнейшего определения показателя преломления. Расчет

производился в приближении прямого перехода электрона, возбужденного поглощенным фотоном, через запрещенную зону по уравнению Планка-Эйнштейна [7]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_L x} \approx \frac{1242}{\lambda_L}, \quad (4.15)$$

где  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  [Дж·с] – постоянная Планка,  $\lambda_L$  – [нм] край собственного поглощения,  $x = 1,60 \cdot 10^{-19}$  [Дж/эВ] – коэффициент перевода джоулей в эВ,  $c = 3,00 \cdot 10^8$  [м/с] – скорость света в вакууме. Далее были рассмотрены десять моделей расчета показателя преломления, которые являются либо аппроксимацией уравнения (4.15), либо практически полученными данными по изучаемым их авторами бинарным полупроводникам I – IV, I – VI, II – VII и т. д. Соответствующие уравнения для  $n$  с указанием имени первого автора сведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Известные модели расчета показателя преломления  $n$  с использованием оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$

Первый автор	Выражение для $n$	Первый автор	Выражение для $n$
<i>Ravindra</i> [12]	$4,16 - 0,85E_g$	<i>Anani</i> [17]	$\sqrt[4]{1 + 40,8/E_g}$
<i>Moss</i> [13]	$\sqrt[4]{95E_g}$	<i>Kumar</i> [18]	$3,367E_g - 0,332$
<i>Reddy</i> [14]	$\ln(36,3/E_g)$	<i>Tripathy</i> [19]	$1,65752 + 3,78368 \cdot \exp(-E_g/1,85447)$
<i>Reddy</i> [15]	$\sqrt[4]{154/(E_g - 0,365)}$	<i>Dionne</i> [20]	$\sqrt{19,186 - 11,628 \cdot \ln E_g}$
<i>Herve</i> [16]	$\sqrt{1 + [13,62/(E_g + 3,47)]^2}$	<i>Gopal</i> [21]	$\sqrt{12,3 - 5,35 \cdot \ln E_g}$

Результаты расчета  $n$  представлены на рис. 4.28. Из рисунка видно, что лишь три набора точек находятся близко друг к другу, включая решения уравнения Мосса, которое было выбрано в качестве эталона, так как описываемое им отношение  $E_g$  и  $\lambda_L$  сходится с аналогичным отношением в уравнении Планка-Эйнштейна (4.15) на 99.3 %. Наиболее близкими значениями к выбранным за эталонные являются значения, даваемые моделью Кумара-Синга и соотношением Херве-Вандамма для полупроводников I – VII, которыми и являются исследуемые материалы. Если рассматривать составы с меньшим содержанием

бромид серебра в хлориде, то близкими к эталонным являются значения Трипатия и Диона, но с ростом доли замещающего агента в твердом растворе они приближаются к удаленным от эталона значениям Рэди и Гопала. При этом в очередной раз заметна нелинейность зависимости показателя преломления от длины волны для образцов на основе хлорида серебра, что оговаривается в [10]. Что касается кривой Зельмейера–Флеминга, для образцов с монойодидом таллия зависимость  $n(x)$  претерпевает небольшой минимум для 2 мол. % ТII в AgBr. Если отвлечься от других моделей, это может быть объяснено тем, что возрастание показателя преломления твердого раствора, связанное с введением в решетку AgBr намного более массивного ТII, не всегда может компенсировать одновременное стремление показателя преломления уменьшиться за счет сдвига края поглощения (в  $\lambda_L$ -эквиваленте) в сторону бóльших длин волн. В нашем приближении мы считаем, что погрешность расчета коэффициентов Зельмейера по значениям  $n$  в *NIR-MIR*-диапазоне больше погрешности аппроксимации Мосса, которую удобно выразить в следующей форме, учитывая вышеуказанное отклонение в 0,7 %:

$$\gamma_{\Delta n\lambda} = \left| \frac{1}{n} \left( \frac{1.4920}{\sqrt[4]{\lambda_L - \Delta\lambda/2}} - \frac{1.4705}{\sqrt[4]{\lambda_L + \Delta\lambda/2}} \right) \right|, \quad (4.16)$$

где  $\Delta\lambda = 0,05$  нм – разрешение спектрофотометра.

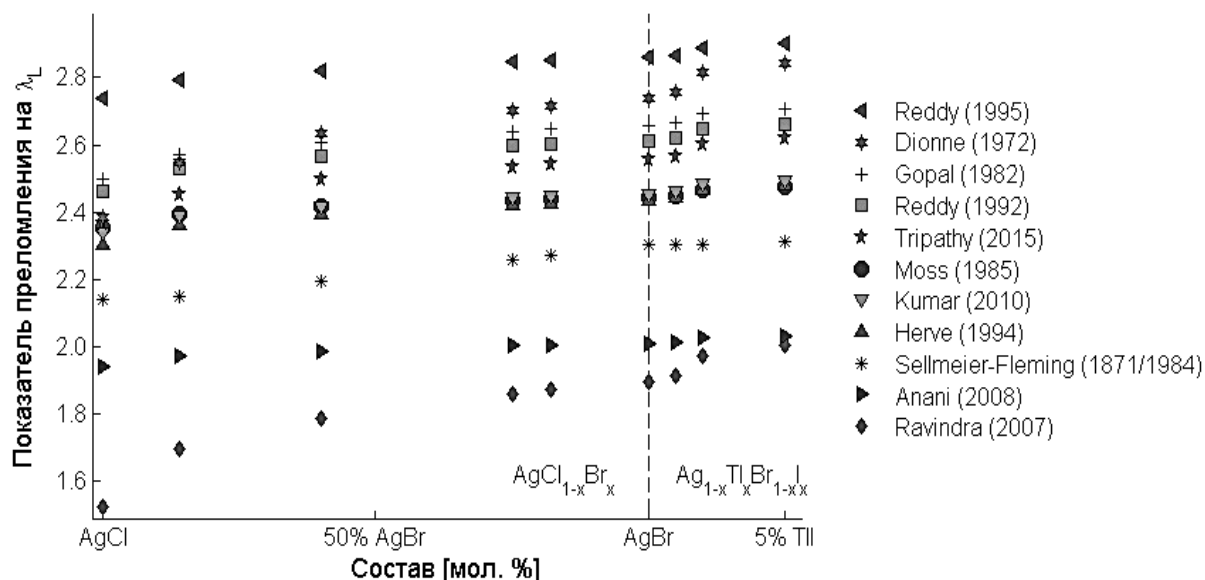


Рис. 4.28. Зависимость показателя преломления на краю собственного поглощения от конкретного химического состава твердого раствора AgCl – AgBr (слева) и AgBr – ТII (до 5 мол. % ТII) с использованием одиннадцати известных моделей расчета

#### 4.2.6.4. Дисперсия показателя преломления кристаллов систем $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) и $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ( $0 \leq x \leq 0,05$ )

На рис. 4.21 и 4.23 приведены примеры спектров  $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,99}\text{I}_{0,01}$  и  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ , снятых с разрешением 0,05 нм для наблюдения интерференции (при толщинах образцов  $d$  от 60 до 140 мкм). Это позволяет применить спектроскопическую методику определения показателя преломления  $n$  на данном участке длин волн, т. е. в окрестностях 1 мкм. Погрешность определения приведена в табл. 4.5 в расчете на  $\lambda$ -шкалу *UV-NIR* спектрофотометра. Как отмечалось ранее,  $N$  – это количество интерференционных пиков,  $\lambda_i$  [мкм] – границы рассматриваемого диапазона длин волн, а  $\Delta$  в графе «примечание» обозначает погрешность определения длины волны пика и толщины образца спектрофотометром и микрометром, соответственно.

Аналогичная методика была применена и к диапазону 4–14 мкм, с использованием *FTIR*. Эта методика и связанные с  $\nu$ -шкалой ИК спектрометра погрешности приводились в табл. 4.2, а пример интерференции приведен на рис. 4.21. Все рассчитанные показатели преломления для вышеуказанных составов построены в зависимости от длины волны (материальная дисперсия, или дисперсия показателя преломления) и представлены на рис. 4.29 и 4.30. Эти графики демонстрируют две главных зависимости: во-первых, показатель преломления падает нелинейно, но монотонно, с ростом длины волны; во-вторых, он увеличивается с ростом концентрации замещающего агента в твердом растворе. Характер последнего можно проследить по графику так называемого коэффициента дисперсии ( $dn / d\lambda$  [мкм<sup>-1</sup>]), восстановленном на рис. 4.31, используя обработку аппроксимирующих (рис. 4.29 и 4.30) кривых. Логарифмическая шкала, помогающая увидеть перегиб, обуславливает ломаный характер, но возникающими скачками – погрешностями обработки – можно пренебречь в силу их малого значения. Из графиков видно, что коэффициент дисперсии также монотонно убывает с ростом длины волны и в рассмотренном диапазоне длин волн нет никаких аномалий показателя преломления, что характерно для преобладающего числа ковалентных и ионных оптических материалов [22]. Положение перегиба уточнено аппроксимаций Зельмейера. Примечательно, что этот локальный минимум обна-

руживается на 1,5 мкм для AgCl и на 2,0 мкм для AgBr, но для кристаллов, содержащих ТП, он сдвигается к 3,5–4,0 мкм. Таким образом, наименьшие колебания показателя преломления с изменением длины волны присущи ближнему и среднему ИК-диапазонам, что доказывает применимость в данном диапазоне спектра световодов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия. Особый интерес, как отмечалось ранее, представляет длина волны порядка 10,6 мкм, являющаяся рабочей длиной волны наиболее широко используемого когерентного ИК источника – CO<sub>2</sub>-лазера. Поэтому моделирование модового состава и измерение оптических характеристик, полученных световодов проводились на этой длине волны.

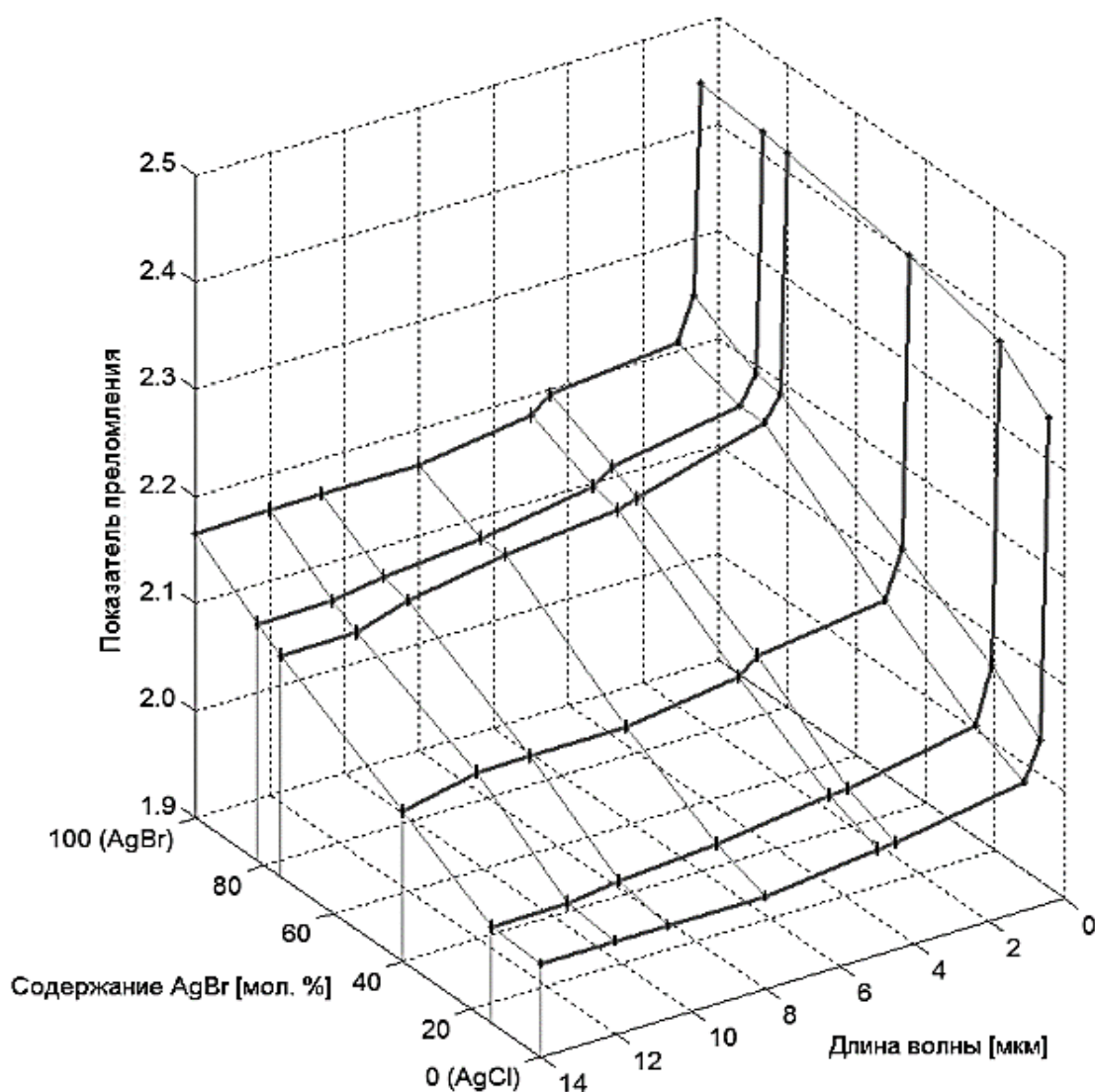


Рис. 4.29. Дисперсия показателя преломления для системы AgCl – AgBr с различным содержанием бромида серебра в диапазоне длин волн 0,40–14,0 мкм. Относительные погрешности обозначены вертикальными планками



Таблица 4.5

Выражения для погрешностей определения показателя преломления, связанных со спектроскопической методикой для *UV-NIR*-спектрофотометра

Погрешность	Выражение	Примечание
Вклад погрешности спектрофотометра в расчете на $\lambda$ -шкалу	$\gamma_{\Delta n \lambda} = \left  \frac{N}{4nd} \left[ \left( \frac{A}{1-A/B} \right) - \left( \frac{C}{1-C/D} \right) \right] \right $ , где $A = \lambda_1 - \Delta\lambda/2$ , $B = \lambda_2 + \Delta\lambda/2$ , $C = \lambda_1 + \Delta\lambda/2$ , $D = \lambda_2 - \Delta\lambda/2$	$\Delta\lambda = 0,05$ нм
Вклад погрешности микрометра в расчете на $\lambda$ -шкалу <i>UV-NIR</i> спектрофотометра	$\gamma_{\Delta nd} = \left  \frac{N}{2n} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(d^2 - \Delta d^2)(\lambda_1 - \lambda_2)} \Delta d \right $	$\Delta d = 2$ мкм

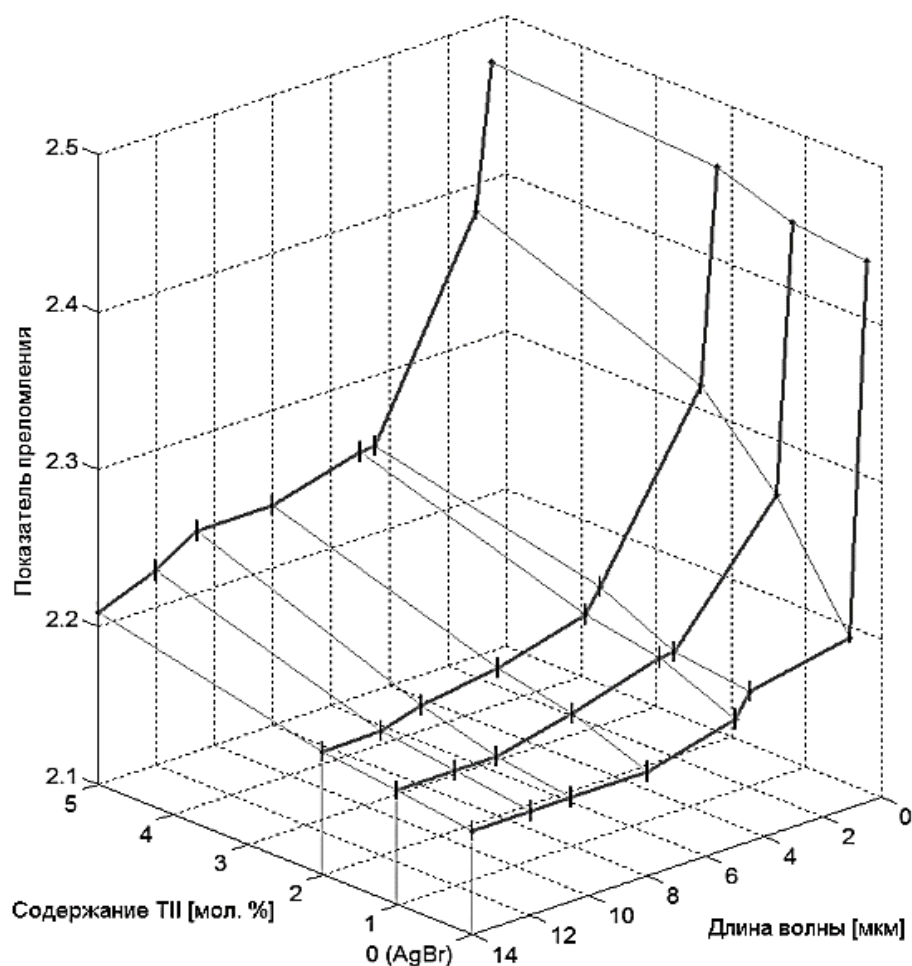


Рис. 4.30. Дисперсия показателя преломления для системы AgBr – ТИ с содержанием моноиодида таллия до 5 мол. % в диапазоне длин волн 0,47–14,0 мкм. Относительные погрешности обозначены вертикальными планками

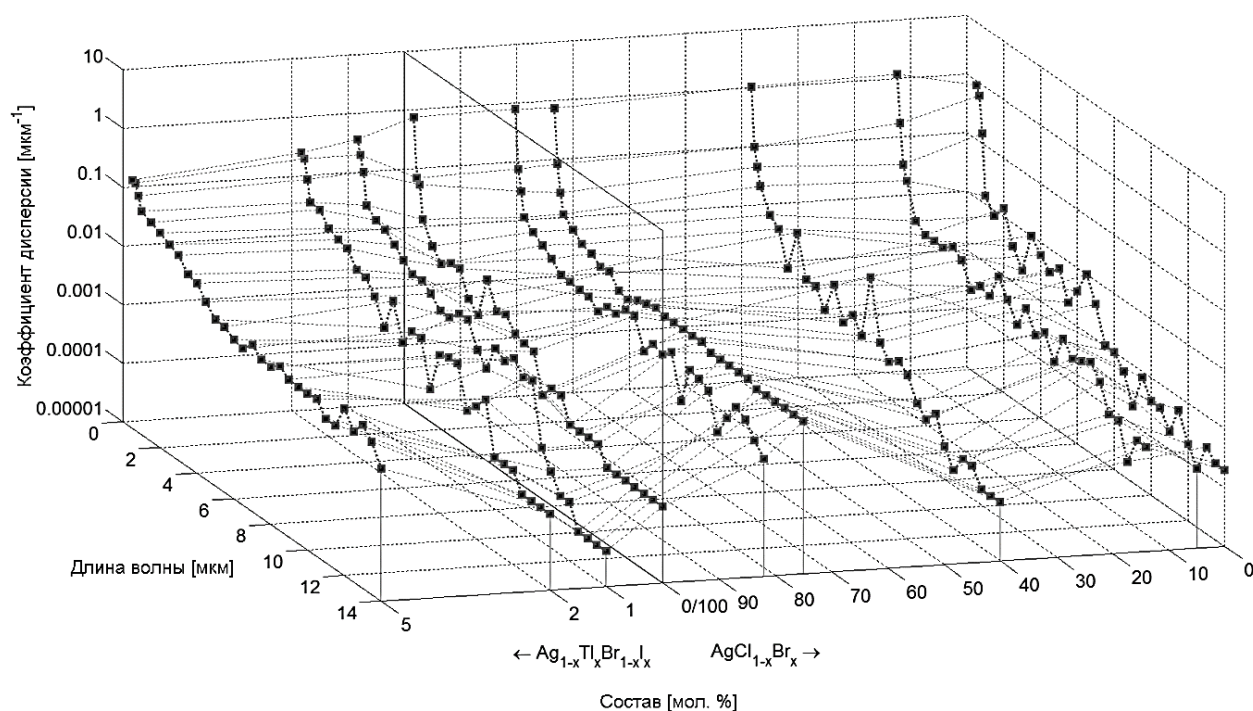


Рис. 4.31. Зависимость коэффициента дисперсии от состава систем  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ) в диапазоне длин волн от 0,4 до 14,0 мкм

#### 4.2.6.5. Дисперсия мнимой части показателя преломления. Показатель поглощения. Отражение Френеля

В соображениях, приведенных ранее, как и в дальнейших расчетах и рассуждениях, речь идет о действительной части показателя преломления  $n$ , так как именно эта величина отвечает за взаимодействие материала с проходящим через него излучением. Однако показатель преломления имеет комплексную природу, что видно из уравнения (4.10) (раздел 4.2.4).

Его мнимая часть  $k$  отвечает за экстинкцию света в материале (поглощение и гашение). В частности, в применении к оптическому волокну  $k$  отвечает за моды, вытекающие через боковую поверхность волокна. Согласно авторам [7] спектроскопическая методика позволяет довольно просто определить мнимую часть показателя преломления. Авторы [7] предлагают изящную методику вычисления коэффициента экстинкции по спектру пропускания через интерпретацию закона Бугера–Ламберта. Следуя их логике, коэффициент  $k$  выводят из показателя поглощения  $K$ , что справедливо для конкретной длины волны

(уравнение 4.11, раздел 4.2.4). В свою очередь, показатель поглощения, характеризующий экспоненциальное ослабление света в материале, находится по уравнению (4.12). Это уравнение связано с соотношением прошедшей через образец и исходной интенсивностей света, либо связанных с ней характеристик (параметр  $\alpha$ ). Авторы [7] предложили интерпретацию данного параметра  $\alpha$  для спектра пропускания пластинки с четкой интерференцией в рассматриваемом диапазоне длин волн при условии слабого поглощения света (уравнение 4.13, раздел 4.2.4). Авторы же [8] предлагают такое уравнение для спектра пропускания без интерференционной картины:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2}, \quad (4.17)$$

где  $R$  – френелевское отражение (далее),  $T$  – пропускание. Однако, как было выявлено на практике, обе формулы справедливы лишь для участка спектра вблизи края поглощения. Более универсальным уравнением  $K(T)$ , справедливым для любого участка спектра пропускания, является закон Бугера–Ламберта, где вместо соотношения интенсивностей  $\alpha$  можно просто рассмотреть величину пропускания  $T$ . Это уравнение и легло в основу расчета показателя поглощения и далее коэффициента экстинкции. Для показателя поглощения получена зависимость от состава и длины волны, приведенная на рис. 4.32. Из рисунка видно, что  $K$  увеличивается с ростом мольной доли замещающего компонента, что лучше всего прослеживается в среднем ИК диапазоне, поскольку к ближневолновому краю поглощения (отсечке) сильно влияние толщины образца, чем и объясняется разброс  $K$ . Толщина образцов указана в круглых скобках для края поглощения и для всех измерений в ИК-диапазоне, соответственно. При движении от 4.5 до 14 мкм в пределах каждого состава  $K$  растет на 7–22 % в зависимости от конкретного химического состава кристалла.

Здесь надо отметить, что показатель поглощения складывается из двух видов составляющих – объемной и двух поверхностных. В случае тонких пластин объемной составляющей можно пренебречь, и тогда полученные значения  $K$  будут равны удвоенному вкладу поверхностного поглощения на каждой из двух сторон образца.

Ошибки определения  $K$  приведены в табл. 4.4 как для уравнения Бугера–Ламберта, так и для специфических выводов авторов

работ [7, 8] для окрестностей длины волны «отсечки», результаты расчета по которым имеют тот же порядок величины  $K$  на краю поглощения. На рис. 4.32 ошибки составляют не больше 0,5 %, поэтому почти не видны.

Расчет  $K$  дает возможность получить коэффициент экстинкции согласно уравнению (4.12). Его дисперсия от длины волны «отсечки» до 14 мкм представлена на рис. 4.33. Сложно проследить зависимость  $k$  от химического состава ( $x$ ) на краю поглощения, как и в случае  $K$  от ( $x$ ), однако уже в среднем ИК-диапазоне наблюдается возрастающий характер. По малым значениям мнимого показателя преломления можно сделать вывод, что при моделировании волокон и при использовании волокон с радиусами изгиба более 100 мм не будет обнаружено вытекающих мод.

Ошибки определения  $k$  рассчитаны по уравнениям, представленным в табл. 4.5. На графике (рис. 4.33) их почти не видно из-за их экстремально малых значений  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  %.

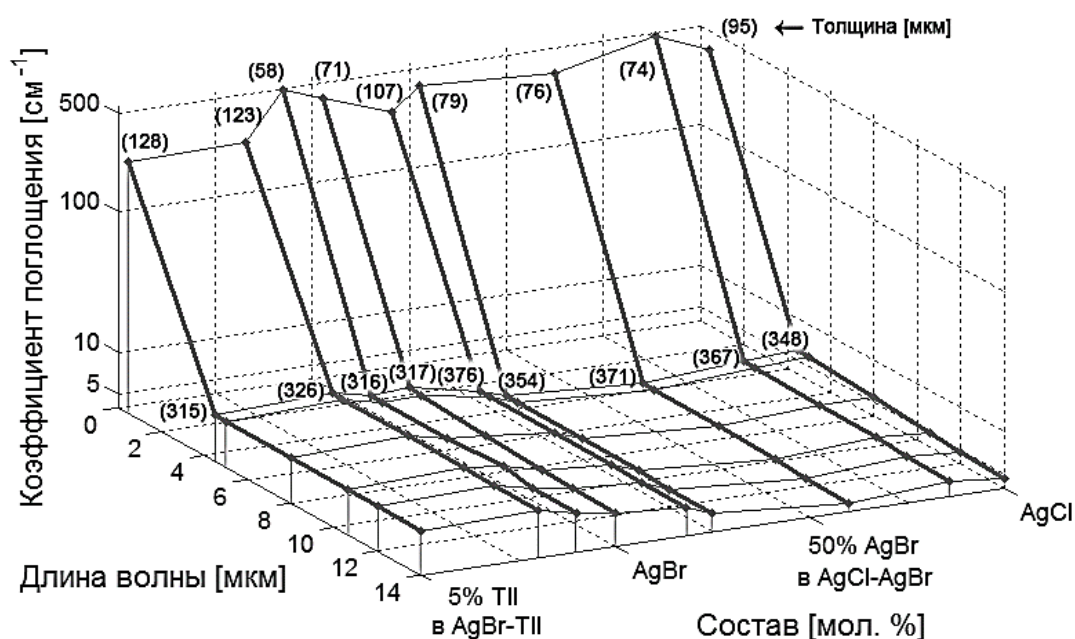


Рис. 4.32. Зависимость показателя поглощения  $K$  от длины волны (от края поглощения до 14 мкм) и мольной доли замещающего компонента в твердых растворах  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ , справа) и  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ , слева). В круглых скобках указаны значения толщины образцов в месте падения луча от источника в спектрометре

Кроме того, был рассчитан коэффициент отражения  $R$  на основе только действительной части показателя преломления и в приближении перпендикулярного падения света на образец, что правомерно как

для системы пластина – спектрометр, так и для системы волокно – лазер. Итак, коэффициент отражения рассчитывался по следующей интерпретации формулы Френеля:

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (4.18)$$

Френелевское отражение необходимо учитывать на обоих торцах образца, особенно когда речь идет об оптическом волокне. Результаты определения  $R$  представлены на рис. 4.34, а ошибки его определения – в табл. 4.3.

Коэффициент  $R$  был рассчитан и на длине волны порядка 1 мкм, а также на длине волны He-Ne лазера для системы AgCl – AgBr. Видно, что он слабо убывает в среднем ИК для каждого состава, достигая в среднем 14–15 %, тогда как на фиксированной длине волны он заметно растет при увеличении мольной доли либо AgBr в твёрдом растворе AgCl – AgBr, либо TlI в твёрдом растворе AgBr – TlI. Вблизи «отсечки» виден резкий скачок, однако оптические волокна, являющиеся целью данной работы, обычно не предназначены для работы в видимом диапазоне, поэтому данное поведение материалов не влияет на их функциональные свойства.

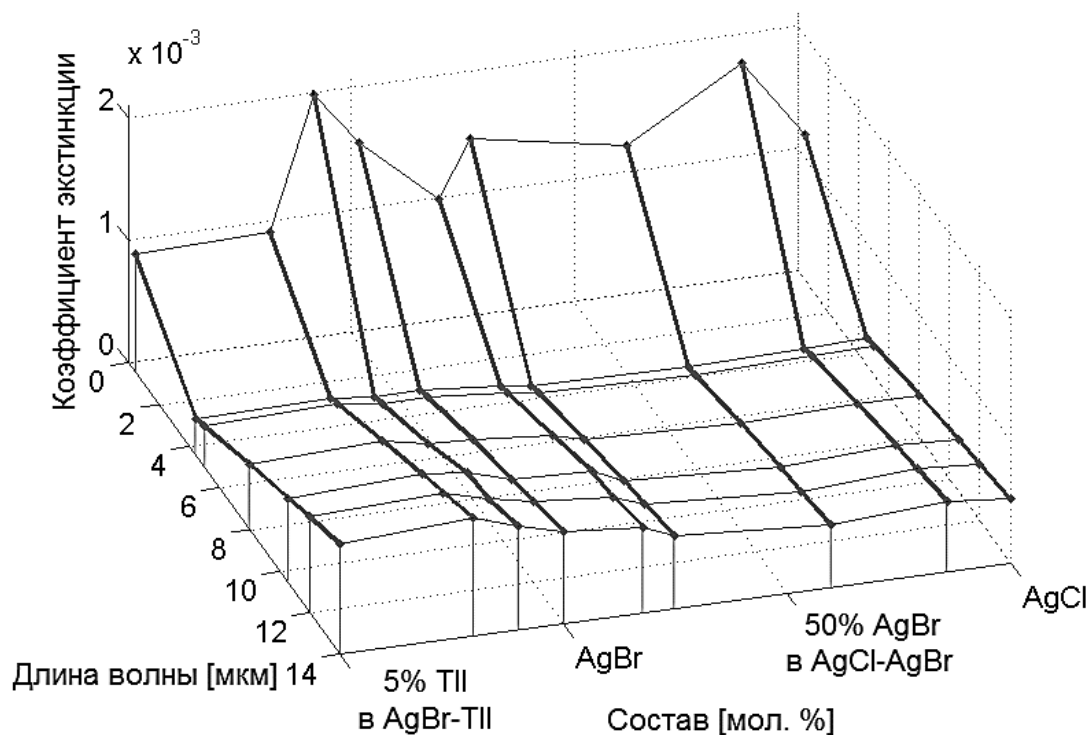


Рис. 4.33. Дисперсия коэффициента экстинкции от края поглощения до 14 мкм для твердых растворов  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ , справа) и  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ , слева). Толщины образцов указаны на рис. 4.32

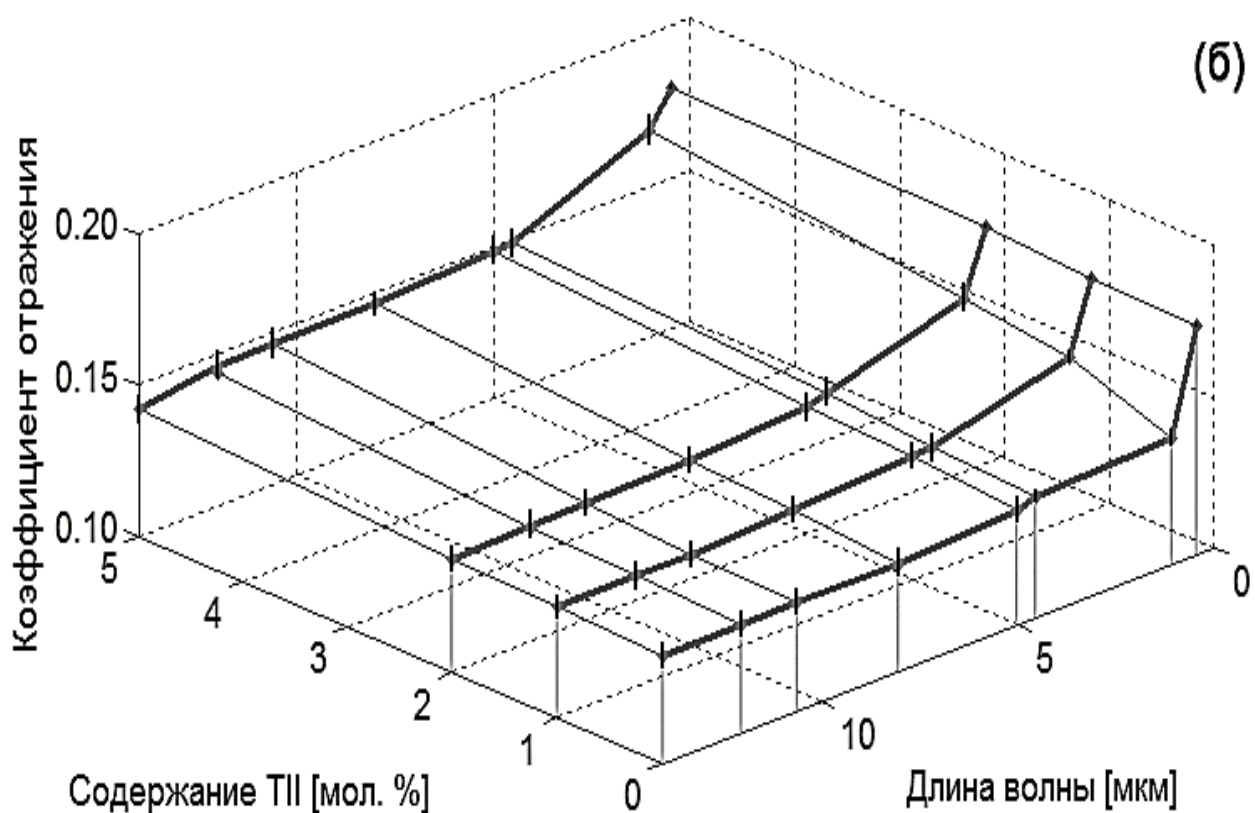
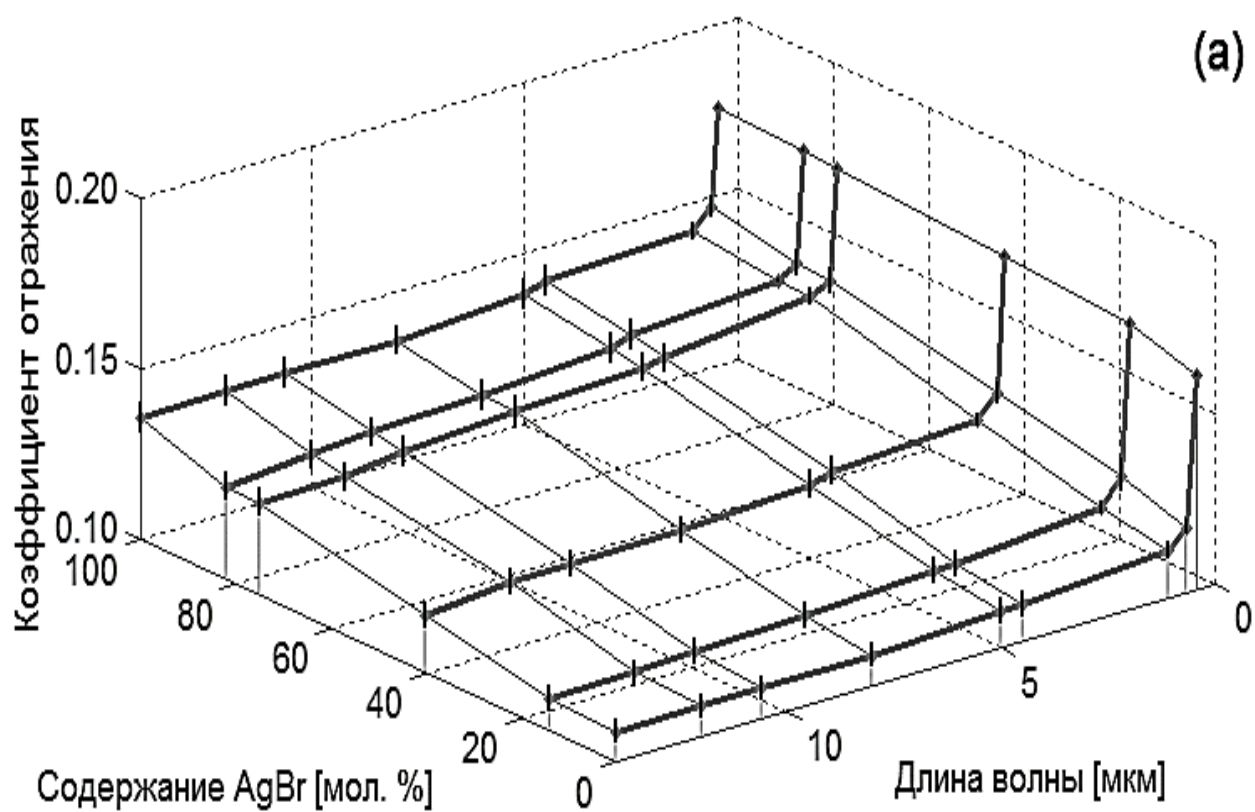


Рис. 4.34. Зависимость коэффициента отражения от состава и длины волны для систем: а –  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ); б –  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ )

#### 4.2.6.6. Дисперсия показателя преломления кристаллов системы $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Для определения показателей преломления были сняты спектры пропускания в диапазоне длин волн 2,0–16,0 мкм. Съемка проводилась с использованием делителя KBr и МСТ-детектора. Разрешение съемки составляло  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . На полученных спектрах были рассмотрены участки с ярко выраженной интерференцией, соответствующие длинам волн 3; 4,5; 5; 8; 10,6; 12; 14 мкм, для которых определены показатели преломления по формуле (4.9) [7]. Полученные данные, а также значения показателей преломления на коротковолновом краю поглощения представлены на рис. 4.35. Из графика следует, что с повышением содержания  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  происходит увеличение значения показателя преломления на всех длинах волн. Однако в пределах каждого состава происходит монотонное убывание, что соответствует нормальной дисперсии показателя преломления.

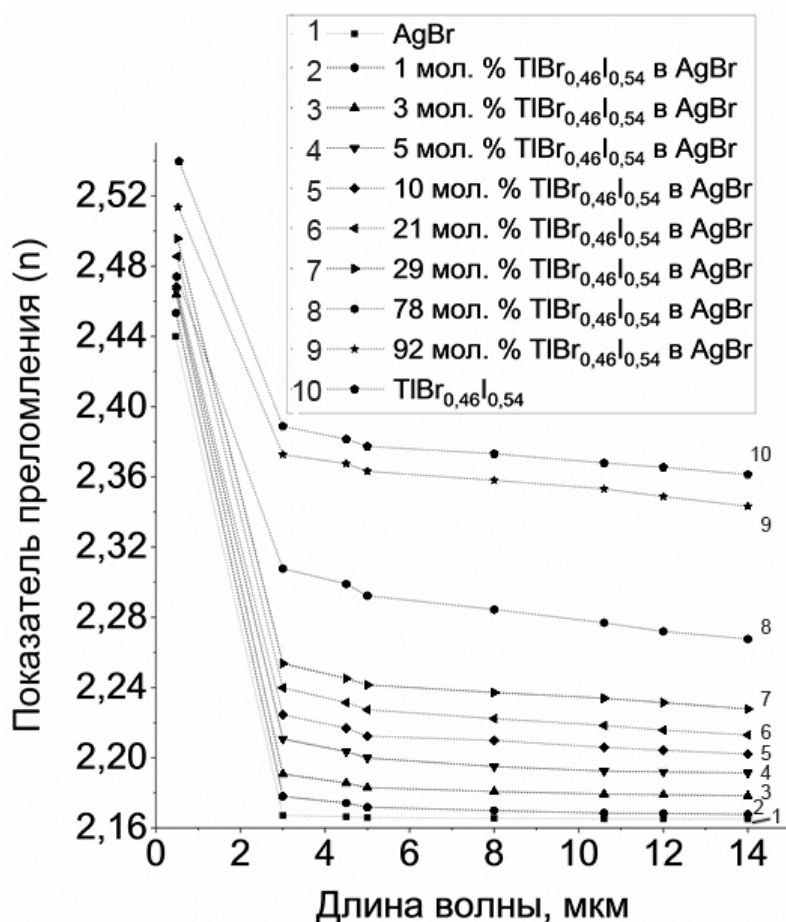


Рис. 4.35. Зависимость показателей преломления кристаллов от длины волны

Вывод уравнения для расчета относительной погрешности ( $\gamma_{\Delta n}$ ) определения показателей преломления основывается на уравнении (4.9). Основной вклад в величину  $\gamma_{\Delta n}$  вносят погрешности от спектрометра *Shimadzu IRPrestige-21* и при определении толщины исследуемого образца. Погрешность, при определении  $d$  можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned}\gamma_{\Delta n_{\Delta d}} &= \frac{N \cdot 10^4}{2 \cdot (v_1 - v_2) \cdot (d - \Delta d)} - \frac{N \cdot 10^4}{2 \cdot (v_1 - v_2) \cdot (d + \Delta d)} = \\ &= \frac{N \cdot 10^4}{2 \cdot (v_1 - v_2)} \left( \frac{1}{d - \Delta d} - \frac{1}{d + \Delta d} \right) = \frac{N \cdot 10^4}{2 \cdot (v_1 - v_2)} \left( \frac{d + \Delta d - d + \Delta d}{(d - \Delta d) \cdot (d + \Delta d)} \right) = \\ &= \frac{N \cdot 10^4}{2 \cdot (v_1 - v_2)} \left( \frac{2 \cdot \Delta d}{d^2 - \Delta d^2} \right) = \left| \frac{N \cdot 10^4 \cdot |\Delta d|}{(v_1 - v_2) \cdot (d^2 - \Delta d^2)} \right|,\end{aligned}\quad (4.19)$$

где  $\Delta d$  – погрешность измерения толщины образца, мкм. Выражение погрешности спектроскопической методикой имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\gamma_{\Delta n_{\Delta v}} &= \frac{N \cdot 10^4}{2d \cdot [(v_1 - v_2) - \Delta v]} - \frac{N \cdot 10^4}{2d \cdot [(v_1 - v_2) + \Delta v]} = \\ &= \frac{N \cdot 10^4}{2d} \left( \frac{1}{(v_1 - v_2) - \Delta v} - \frac{1}{(v_1 - v_2) + \Delta v} \right) = \frac{N \cdot 10^4}{2d} \left( \frac{v_1 - v_2 + \Delta v - v_1 + v_2 + \Delta v}{[(v_1 - v_2) - \Delta v] \cdot [(v_1 - v_2) + \Delta v]} \right) = \\ &= \frac{N \cdot 10^4}{2d} \left( \frac{2\Delta v}{(v_1 - v_2)^2 - \Delta v^2} \right) = \frac{N \cdot 10^4 \cdot \Delta v}{d \cdot [(v_1 - v_2)^2 - \Delta v^2]},\end{aligned}\quad (4.20)$$

$\Delta v$  – разрешение съемки,  $\text{см}^{-1}$ . Суммируя уравнения (4.19) и (4.20) получим выражение для определения абсолютной погрешности показателя преломления ( $\gamma_{\Delta n}^{abs}$ ):

$$\begin{aligned}\gamma_{\Delta n}^{abs} &= \frac{N \cdot 10^4 \cdot \Delta v}{d \cdot [(v_1 - v_2)^2 - \Delta v^2]} + \frac{N \cdot 10^4 \cdot |\Delta d|}{(v_1 - v_2) \cdot (d^2 - \Delta d^2)} = \\ &= N \cdot 10^4 \left( \frac{|\Delta d|}{(v_1 - v_2) \cdot (d^2 - \Delta d^2)} + \frac{\Delta v}{d \cdot [(v_1 - v_2)^2 - \Delta v^2]} \right).\end{aligned}\quad (4.21)$$

Разделив выражение (4.21) на  $2n$  получим уравнение для определения относительной погрешности показателя преломления ( $\gamma_{\Delta n}$ ):

$$\gamma_{\Delta n} = \frac{N \cdot 10^4}{2 \cdot n} \left( \frac{\Delta v}{d \cdot [(v_1 - v_2)^2 - \Delta v^2]} + \frac{|\Delta d|}{(v_1 - v_2) \cdot (d^2 - \Delta d^2)} \right)$$

или

$$\gamma_{\Delta n} = \frac{N}{2 \cdot n} \cdot 10^4 \left[ \frac{1}{d} \cdot F(\Delta v) + \frac{1}{v_1 - v_2} \cdot G(\Delta d) \right],\quad (4.22)$$



где  $F(\Delta\nu) = \frac{\Delta\nu}{(\nu_1 - \nu_2)^2 - \Delta\nu^2}$  – вклад спектроскопического метода, см;  
 $G(\Delta d) = \frac{|\Delta d|}{(d^2 - \Delta d^2)}$  – вклад установки для определения толщины образца, см; N – количество пиков, выбранных для определения показателя преломления. При разрешении спектров в  $0,5 \text{ см}^{-1}$ , и погрешности измерения толщины образца в  $0,4 \text{ мкм}$ , относительная погрешность определения показателя преломления изменяется в диапазоне от  $0,0037$  до  $0,0047$ , т. е. от  $0,37$  до  $0,47 \%$ .

#### 4.2.6.7. Экспресс-методика определения показателей преломления кристаллов системы $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Разработана экспресс-методика определения состава кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в зависимости от коротковолнового края поглощения. Полученные калибровочные кривые приведены на рис. 4.36. Следует отметить, что довольно часто на практике, например, при моделировании оптических систем, необходима экспресс-методика для определения (n) кристаллов в среднем ИК диапазоне в зависимости от состава (рис. 4.37).

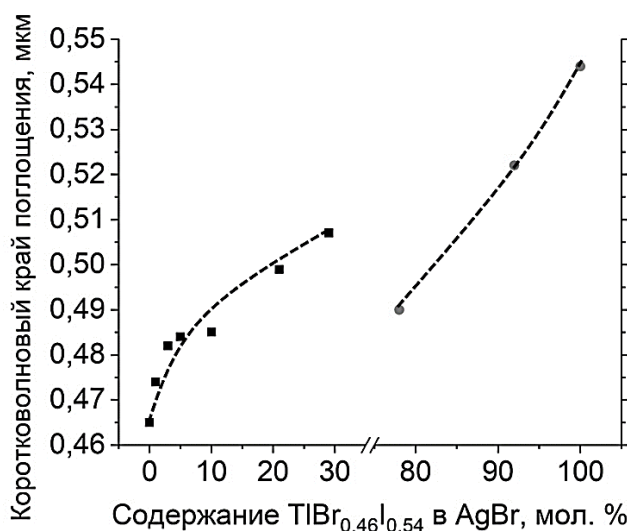


Рис. 4.36. Зависимость состава кристаллов от коротковолнового края поглощения

Согласно калибровочным кривым, представленным на рис. 4.37, по аппроксимирующим функциям выведены уравнения для определения показателей преломления с точностью до третьего знака

(табл. 4.6). Ошибка аппроксимации равна 0,9945–0,9994, что указывает на хорошую сходимость аппроксимирующих кривых с построенными зависимостями на рис. 4.37.

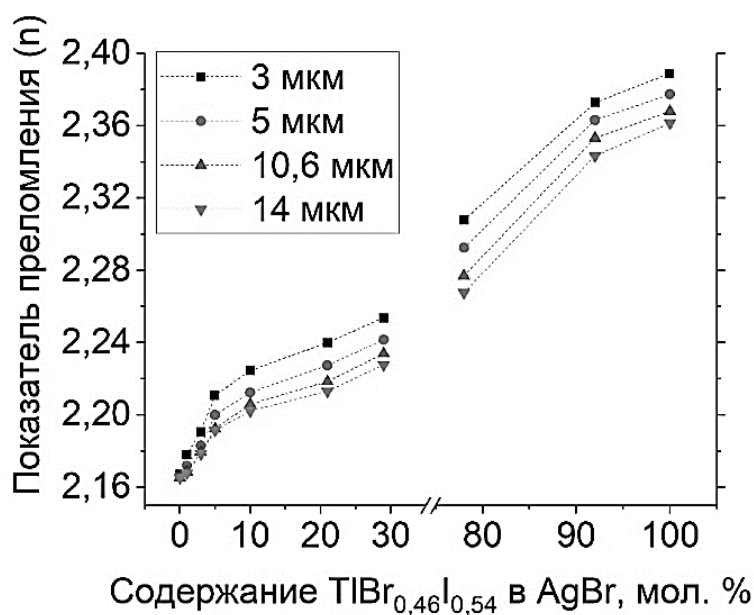


Рис. 4.37. Зависимость состава кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  от показателей преломления для длин волн 3,0; 5,0; 10,6 и 14,0 мкм

Таблица 4.6

Уравнение и его коэффициенты для расчета показателей преломления в зависимости от состава ( $x$ , мол. %) и длины волны

Уравнение	$n = Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx + E;$				
Коэффициенты уравнения для состава кристаллов от 0 до 31 мол. % TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub> в AgBr					
$\lambda$ , мкм	A	B	C	D	E
3,0	$-3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-0,0008	0,0113	2,1668
5,0	$-5 \cdot 10^{-8}$	$10^{-5}$	-0,0004	0,0083	2,1648
10,6	0	$6 \cdot 10^{-6}$	-0,0003	0,0070	2,1634
Коэффициенты уравнения для состава кристаллов от 83 до 100 мол. % TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub> в AgBr					
$\lambda$ , мкм	A	B	C	D	E
3,0	0	$-7 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-5}$	0,0075	1,6043
5,0	0	$-2 \cdot 10^{-7}$	-0,0001	0,0265	0,9438
10,6	0	0	-0,0002	0,0310	0,7767
14,0	0	0	-0,0001	0,0278	0,9020

#### 4.2.6.8. Определение мнимой части показателей преломления кристаллов $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

В разделах 4.2.4 и 4.2.6.5 подробно описана методика определения мнимой части показателя преломления, показателя поглощения и коэффициента отражения Френеля. В результате, применяя уравнения (4.12) и (4.13) были определены значения показателей поглощения для кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , которые представлены на рис. 4.38.

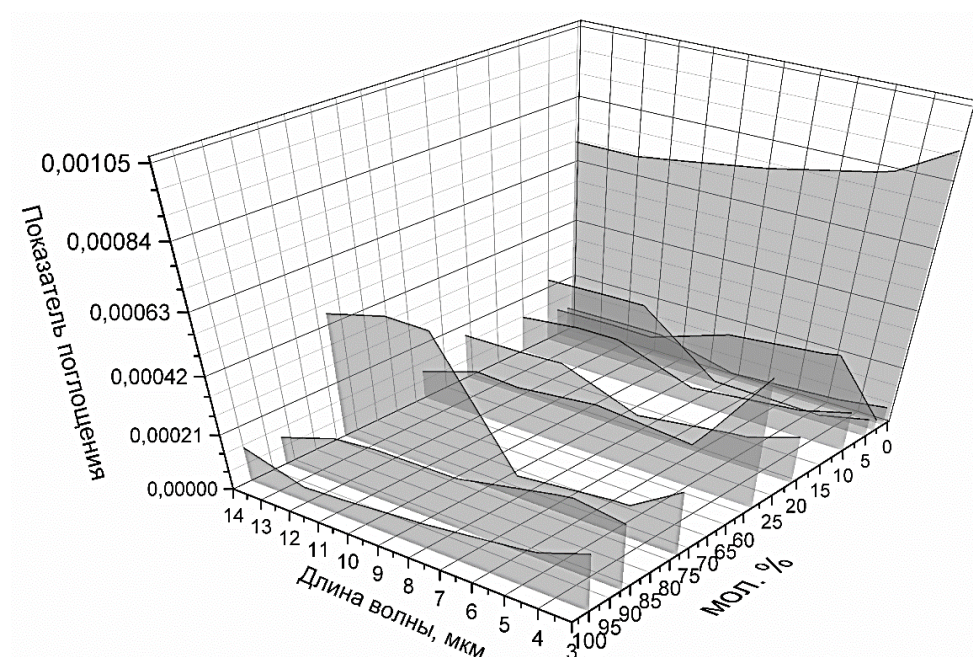


Рис. 4.38. Зависимость показателя поглощения от длины волны и состава кристаллов  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Используя значения показателей поглощения кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , по уравнениям (4.11) и (4.12) были определены коэффициенты экстинкции  $k$  для всех длин волн, на которых ранее были рассчитаны вещественные части показателя преломления. Полученная зависимость представлена на рис. 4.39.

Из рис. 4.38 и 4.39 следует, что с введением в кристаллическую решетку бромида серебра твердого раствора  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  происходит значительное уменьшение показателя поглощения  $K$  и коэффициента экстинкции  $k$  при содержании последнего даже в 1 мол. %. Однако

сложно проследить дальнейшую зависимость значений  $K$  и  $k$  от состава кристаллов (при увеличении мольной доли  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ ) и длины волны, за исключением состава с содержанием 78 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ , у которого наблюдается увеличение двух вышеуказанных параметров на длинах волн от 14,0 до 10,6 мкм.

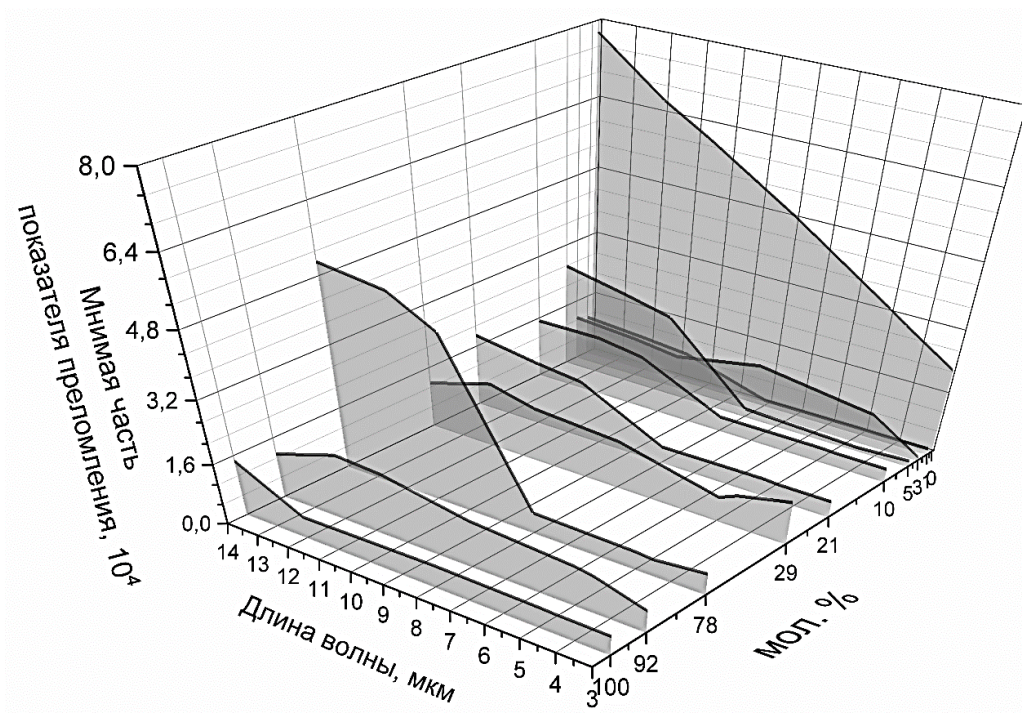


Рис. 4.39. Зависимость мнимой части показателя преломления от длины волны для кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Для всех значений показателя поглощения и коэффициента экстинкции были рассчитаны относительные погрешности их определения по следующим формулам:

$$\gamma_{\Delta K} = \frac{\gamma_{\Delta K_{\Delta d}} + \gamma_{\Delta K_{\Delta T}}}{2K} \quad (4.23)$$

$$\gamma_{\Delta k} = \frac{\gamma_{\Delta k_{\Delta K}} + \gamma_{\Delta k_{\Delta \lambda}}}{2k}, \quad (4.24)$$

где  $\gamma_{\Delta K}$  – относительная погрешность определения показателя поглощения;  $\gamma_{\Delta k}$  – относительная погрешность определения коэффициента экстинкции;  $\gamma_{\Delta K_{\Delta d}}$  – погрешность, вносимая при определении толщины образца;  $\gamma_{\Delta K_{\Delta T}}$  – погрешность спектрометра, вносимая в Т-шкалу (величину пропускания);  $\gamma_{\Delta k_{\Delta K}}$  – вклад погрешности опреде-

ления показателя поглощения;  $\gamma_{\Delta k_{\Delta\lambda}}$  – погрешность спектрометра, вносимая в  $\lambda$ -шкалу. Все вышеперечисленные переменные выводились исходя из уравнений (4.11) и (4.12) аналогично выражению (4.22).

$$\begin{aligned}\gamma_{\Delta K_{\Delta d}} &= \frac{-\ln T}{d - \Delta d} - \left( \frac{-\ln T}{d + \Delta d} \right) = -\ln T \left( \frac{1}{d - \Delta d} - \frac{1}{d + \Delta d} \right) = \\ &= -\ln T \left( \frac{d + \Delta d - d + \Delta d}{(d - \Delta d) \cdot (d + \Delta d)} \right) = -\ln T \left( \frac{2\Delta d}{d^2 - \Delta d^2} \right),\end{aligned}\quad (4.25)$$

где  $T = \frac{T_{max} + T_{min}}{2}$  – величина оптической прозрачности материала;  $d$  – толщина пластинки в месте просвечивания, мкм;  $\Delta d = 0,4$  – погрешность измерения толщины, мкм.

$$\begin{aligned}\gamma_{\Delta K_{\Delta T}} &= \frac{-\ln(T - \Delta T)}{d} - \left( \frac{-\ln(T + \Delta T)}{d} \right) = \\ &= -\frac{1}{d} [\ln(T - \Delta T) - -\ln(T + \Delta T)] = \\ &= \frac{1}{d} \ln \left( \frac{T + \Delta T}{T - \Delta T} \right),\end{aligned}\quad (4.26)$$

где  $\Delta T = 2,75 \cdot 10^{-3}$  – погрешность спектрометра, вносимая при определении  $T$ . Учитывая уравнения (4.32) и (4.33), можно записать выражения для  $\gamma_{\Delta k_{\Delta K}}$  и  $\gamma_{\Delta k_{\Delta\lambda}}$ :

$$\gamma_{\Delta k_{\Delta K}} = \frac{\lambda}{4\pi} (\gamma_{\Delta K_{\Delta d}} + \gamma_{\Delta K_{\Delta T}}), \quad (4.27)$$

$$\gamma_{\Delta k_{\Delta\lambda}} = \frac{K}{4\pi} \Delta\lambda, \quad (4.28)$$

где  $\lambda$  – длина волны, мкм;  $\Delta\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$  – погрешность спектрометра, вносимая при определении  $\lambda$ . Далее получили формулы для расчета относительных погрешностей для показателя поглощения и коэффициента экстинкции, соответственно.

$$\gamma_{\Delta K} = \frac{1}{2Kd} \ln \left( \frac{T + \Delta T}{T - \Delta T} \right) - \frac{\Delta d}{K(d^2 - \Delta d^2)} \ln T, \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\Delta k} &= \frac{\lambda}{8\pi k} (\gamma_{\Delta K_{\Delta d}} + \gamma_{\Delta K_{\Delta T}}) + \frac{K}{8\pi k} \Delta\lambda = \\ &= \frac{1}{8\pi \cdot k} [\lambda \cdot (\gamma_{\Delta K_{\Delta d}} + \gamma_{\Delta K_{\Delta T}}) + K\Delta\lambda].\end{aligned}\quad (4.30)$$

В результате расчетов по уравнениям (4.29) и (4.30) определено, что относительные ошибки определения показателя поглощения и коэффициента экстинкции практически равны, поскольку вклад  $\gamma_{\Delta k_{\Delta\lambda}}$  в



величину  $\gamma_{\Delta k}$  очень мал (данная величина имеет степень  $10^{-9}$ – $10^{-10}$ ). Полученные значения  $\gamma_{\Delta K}$  и  $\gamma_{\Delta k}$  для  $K$  и  $k$  соответственно, лежат в диапазоне от 0,0086 до 0,0189, что составляет 0,86–1,89 %.

#### 4.2.6.9. Определение коэффициента дисперсии для показателей преломления и коэффициента отражения кристаллов системы $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Используя зависимости показателя преломления от длины волны и от состава кристаллов (рис. 4.37), рассчитали значения коэффициентов дисперсии ( $dn / d\lambda$ ,  $\text{мкм}^{-1}$ ), показывающие скорость изменения  $n$  с изменением  $\lambda$ . Полученные значения представлены на рис. 4.40. Показано, что при увеличении длины волны наблюдается уменьшение коэффициента дисперсии аналогично зависимости  $n$  от  $\lambda$ . При этом наблюдается небольшой перегиб в районе длин волн от 3 до 6  $\text{мкм}$ . Логарифмическая шкала позволяет более четко увидеть данный перегиб, который является вполне нормальным для широкого ряда оптических материалов, включая ионные кристаллы [22–24].

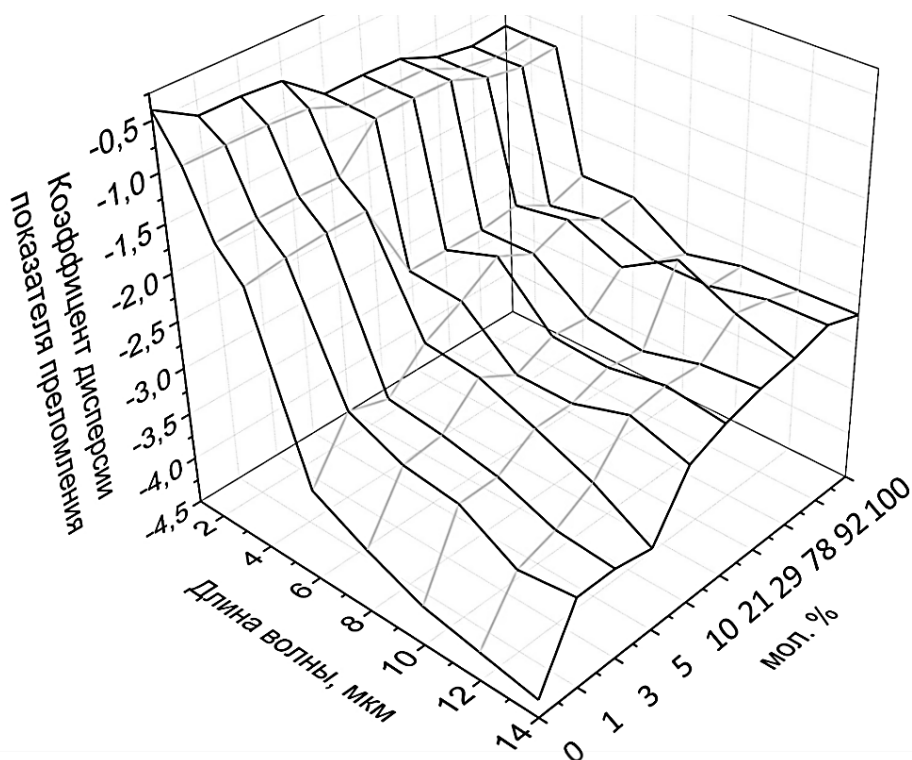


Рис. 4.40. Коэффициент дисперсии для показателей преломления кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Также, по полученным значениям вещественной части показателя преломления был рассчитан коэффициент отражения ( $R$ ) с использованием закона Френеля по уравнению (4.18) [25].

Полученные данные представлены на рис. 4.41. Следует отметить, что изучаемые материалы применяются, в основном, в среднем ИК-диапазоне. В результате при рассмотрении диапазона длин волн от 3 до 14 мкм, можно обнаружить, что коэффициент отражения для кристаллов  $\text{AgBr}$  изменяется от 13,58 до 13,55 %, а для кристаллов  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  от 16,80 до 16,40 % (рис. 4.41). Также следует принимать во внимание, что френелевское отражение учитывается на обеих поверхностях оптических материалов.

Взяв за основу уравнение (4.18), вывели выражение для определения относительной погрешности коэффициента отражения ( $\gamma_{\Delta R}$ ). Вывод формулы  $\gamma_{\Delta R}$  приведен ниже.

$$\gamma_{\Delta R}^{abs} = \left[ \frac{(n+\gamma_{\Delta n})-1}{(n+\gamma_{\Delta n})+1} \right]^2 - \left[ \frac{(n-\gamma_{\Delta n})-1}{(n-\gamma_{\Delta n})+1} \right]^2, \quad (4.31)$$

где  $\gamma_{\Delta R}^{abs}$  – абсолютная погрешность определения коэффициента отражения;  $\gamma_{\Delta n}$  – относительная погрешность определения вещественной части  $n$ . Пусть  $A = n - \gamma_{\Delta n}$ ,  $B = n + \gamma_{\Delta n}$ , тогда выражение (4.31) примет вид:

$$\begin{aligned} \gamma_{\Delta R}^{abs} &= \left[ \frac{B-1}{B+1} \right]^2 - \left[ \frac{A-1}{A+1} \right]^2 = \frac{(B-1)^2(A+1)^2 - (A-1)^2(B+1)^2}{(B+1)^2(A+1)^2} = \\ &= \frac{(B^2-2B+1)^2(A^2+2A+1)^2 - (A^2-2A+1)^2(B^2+2B+1)^2}{(B+1)^2(A+1)^2} = \\ &= \frac{B^2A^2+2AB^2+B^2-2BA^2-4AB-2B+A^2+2A+1-B^2A^2-2BA^2-A^2+2AB^2+4AB+2A-B^2-2B-1}{(B+1)^2(A+1)^2} = \\ &= \frac{4AB^2-4BA^2+4A-4B}{(B+1)^2(A+1)^2} = \frac{4(AB^2-BA^2+A-B)}{(B+1)^2(A+1)^2} = \frac{4[A(1-AB)-B(1-AB)]}{(B+1)^2(A+1)^2} = \\ &= \frac{4[(A-B)(1-AB)]}{(B+1)^2(A+1)^2}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Разделив выражение (4.32) на  $2R$  получим уравнение для определения относительной погрешности коэффициента отражения ( $\gamma_{\Delta R}$ ):

$$\gamma_{\Delta R} = \frac{2}{R} \left| \frac{(A-B)(1-AB)}{(A+1)^2(B+1)^2} \right|, \quad (4.33)$$

$$A = n - \gamma_{\Delta n}; B = n + \gamma_{\Delta n},$$

где  $\gamma_{\Delta n}$  – относительная погрешность определения вещественной части  $n$ . Значения  $\gamma_{\Delta R}$  для всех  $R$  изменяются в диапазоне от 0,0250 до 0,0386, что соответствует 2,50–3,86 %.

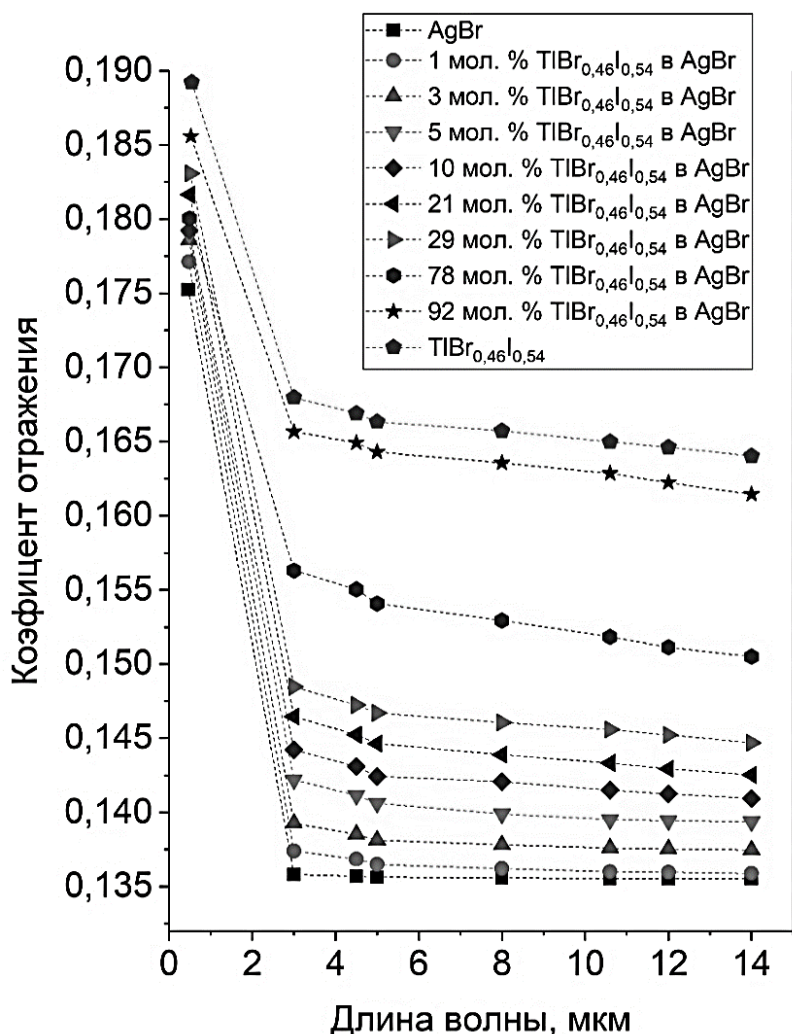


Рис. 4.41. Зависимость коэффициента отражения от длины волны

#### 4.2.6.10. Дисперсия показателя преломления кристаллов системы AgBr – AgI

Также были определены показатели преломления на длине волны СО<sub>2</sub>-лазера (10,6 мкм) с использованием интерферометра Майкельсона, который был собран из аттестованных оптомеханических компонентов *STANDA*. Первоначально была проведена успешная калибровка собранной установки. В качестве проверочного материала использовался монокристалл кремния с известным показателем преломления.



Полученные результаты определения показателя преломления на длине волны 10,6 мкм для монокристалла Si  $n = 3,419 \pm 0,002$  довольно точно совпадают со справочным – 3,42. Данный факт подтверждает возможность использования собранной установки. Для определения показателей преломления исследуемых образцов был применен следующий подход. Происходило вращение исследуемого образца, начиная от  $\theta = 0^0$  (при этом  $m = 0$ ), с постоянной фиксацией положения интерференционных полос и для каждого  $m$ , начиная с  $m = 1$ , определялось значение  $\theta$ . Таким образом для каждого образца было набрано по 30 пар  $\theta - m$  в обе стороны вращения. Далее по полученным значениям строилась парабола в координатах  $m = f(\theta)$ . Для каждой экспериментальной точки параболы по формуле (4.1) рассчитывался показатель преломления и проводилась статистическая обработка результатов. Полученные значения показателей преломления на длине волны  $\lambda_L$  и 10,6 мкм представлены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Показатели преломления кристаллов системы AgBr – AgI на длине волны коротковолнового края поглощения ( $\lambda_L$ ) и CO<sub>2</sub> лазера (10,6 мкм)

Параметр	Состав, мол. %				
	0	3	13	25	36
$\lambda_L$ , нм	465	482	495	509	516
$E_g$ , эВ	2,671	2,581	2,509	2,441	2,407
n на длине волны $\lambda_L$	$2,442 \pm 0,002$	$2,463 \pm 0,002$	$2,481 \pm 0,002$	$2,498 \pm 0,002$	$2,506 \pm 0,002$
n на длине волны 10,6 мкм	$2,16 \pm 0,06$	$2,17 \pm 0,05$	$2,24 \pm 0,05$	$2,29 \pm 0,07$	$2,31 \pm 0,07$

Из полученных значений показателей преломления видно, что с увеличением содержания иодида серебра в бромиде серебра происходит монотонное и нелинейное увеличение показателя преломления как для длины волны коротковолнового края поглощения, так и для длины волны углекислотного лазера (10,6 мкм). Полученные значения показателей преломления необходимы для дальнейшего моделирования инфракрасных световодов.

Следует отметить, что разработанные кристаллы на основе системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  негигроскопичны, пластичны и не обладают эффектом спайности. Поэтому они являются прекрасными кандидатами для изготовления из них методом горячего прессования оптических изделий, таких как линзы, пленки, оптические слои, а методом экструзии однослойных, двухслойных и фотонно-кристаллических ИК-световодов. Эти оптические изделия могут применяться для изготовления волоконных лазеров и усилителей, в ИК-спектроскопии и ИК-пирометрии, а также в лазерной, эндоскопической и диагностической медицине, что является, на сегодняшний день крайне актуальным.

Для развития методов волоконно-оптической инфракрасной спектроскопии с использованием волоконно-оптических зондов на основе кристаллов галогенидов серебра необходимы новые оптические материалы, обладающие, с одной стороны, повышенной фотостойкостью, с другой стороны, эти материалы должны быть нетоксичны, что важно для применения в медицине, особенно при использовании внутри живого организма. С этой точки зрения перспективным является материал – твердые растворы системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ , который в сочетании с широко используемым  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  может повысить фотостойкость и расширить до 25 мкм спектральный диапазон работы инфракрасных волоконных зондов.

Для эванесцентной ИК-спектроскопии одним из важных параметров является глубина проникновения в исследуемую среду аналитического инфракрасного сигнала. Глубина проникновения зависит как от угла падения луча на границу раздела сред, так и от показателей преломления чувствительного оптического элемента, контактирующего с исследуемой средой, и показателя преломления самой среды. Угол падения определяется числовой апертурой световода и радиусом его загиба. В свою очередь, числовая апертура также зависит от показателей преломления сердцевины и оболочки световода. Поэтому важнейшим параметром для создания высокоэффективных волоконных датчиков для ИК-Фурье-спектроскопии является определение показателя преломления.

#### 4.2.6.11. Коэффициенты Зельмейера

Далее получаем коэффициенты Зельмейера одноименной формулы в форме, предложенной Флемингом, и построим кривые дисперсии показателя преломления.

При моделирования инфракрасных световодов различной структуры важным параметром является зависимость показателя преломления  $n$  кристаллов от длины волны и состава. Для нахождения показателей преломления мы применяли уравнение Зельмейера в адаптации Флеминга, которое удобно использовать для двухкомпонентных твердых растворов замещения, в частности для твердого раствора системы AgCl – AgBr [26].

$$n = \sqrt{1 + \lambda^2 \sum_{i=1}^3 \frac{(A_i^{(1)}x + A_i^{(2)}(1-x))}{\lambda^2 - (l_i^{(1)}x + l_i^{(2)}(1-x))^2}}, \quad (4.34)$$

где  $\lambda$  – длина волны, мкм;  $A_i$ , и  $l_i$  – коэффициенты Зельмейера для каждого из компонентов (номер компонента обозначен верхним индексом),  $x$  – мольная доля 1-го компонента твердого раствора. Для определения показателя преломления по формуле (4.34) было использовано три слагаемых ( $i = 3$ ), что является достаточным [26]. Важно обратить внимание, что адаптированное уравнение Флеминга имеет определенное преимущество перед оригинальным уравнением Зельмейера. Оно заключается в том, что для определения показателей преломления промежуточных твердых растворов нет необходимости определять соответствующие коэффициенты Зельмейера, а достаточно их установить для граничных составов областей гомогенности (рис. 4.42–4.45). Таким образом, зная значения показателей преломления в диапазоне длин волн от 3,0 до 30,0–60,0 мкм (в зависимости от состава), которые определены спектроскопическим методом, а также используя значения показателей преломления на коротковолновом краю поглощения, мы определили коэффициенты Зельмейера  $A_i$ , и  $l_i$ . В представленной работе применительно к системе AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> коэффициенты Зельмейера найдены для AgBr, TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> и твердых растворов с содержанием 29 и 78 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr, а для системы AgBr – TlI – для 12 мол. % TlI в AgBr. Для кристаллов AgCl – AgBr применимо уравнение (4.34), поскольку данная система

имеет взаимную неограниченную растворимость. Ниже приведены модифицированные уравнения Флеминга для трех областей гомогенности, ограниченные вышеуказанными составами (4.35–4.37). Порядковый номер состава кристаллов отражен в верхних индексах при коэффициентах  $A_i$ , и  $l_i$

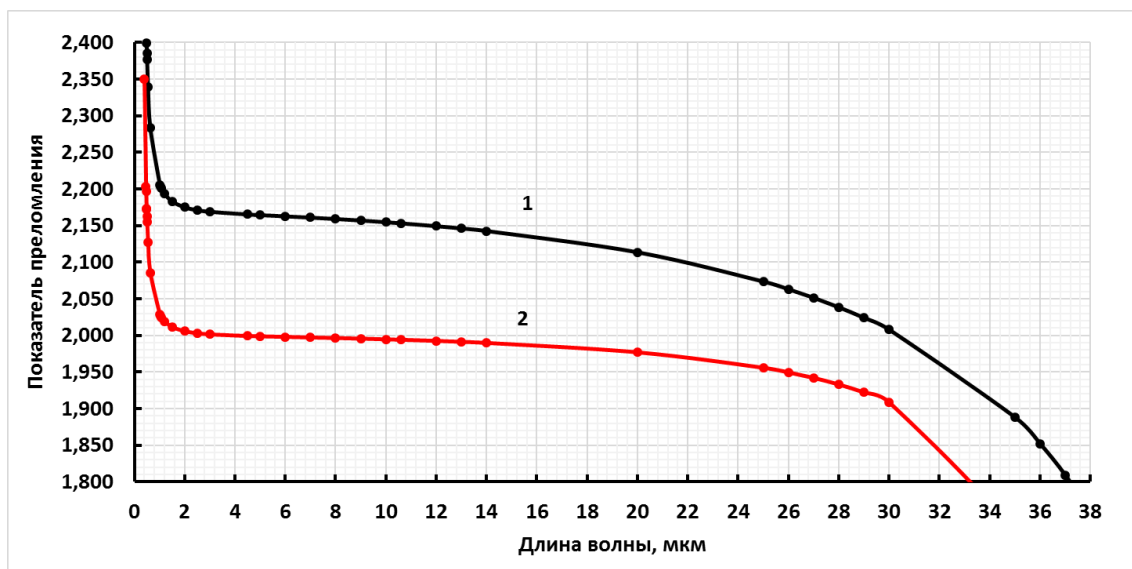


Рис. 4.42. Граничные случаи дисперсии показателя преломления кристаллов для системы AgCl – AgBr: 1 – дисперсия кристаллов AgBr; 2 – дисперсия кристаллов AgCl

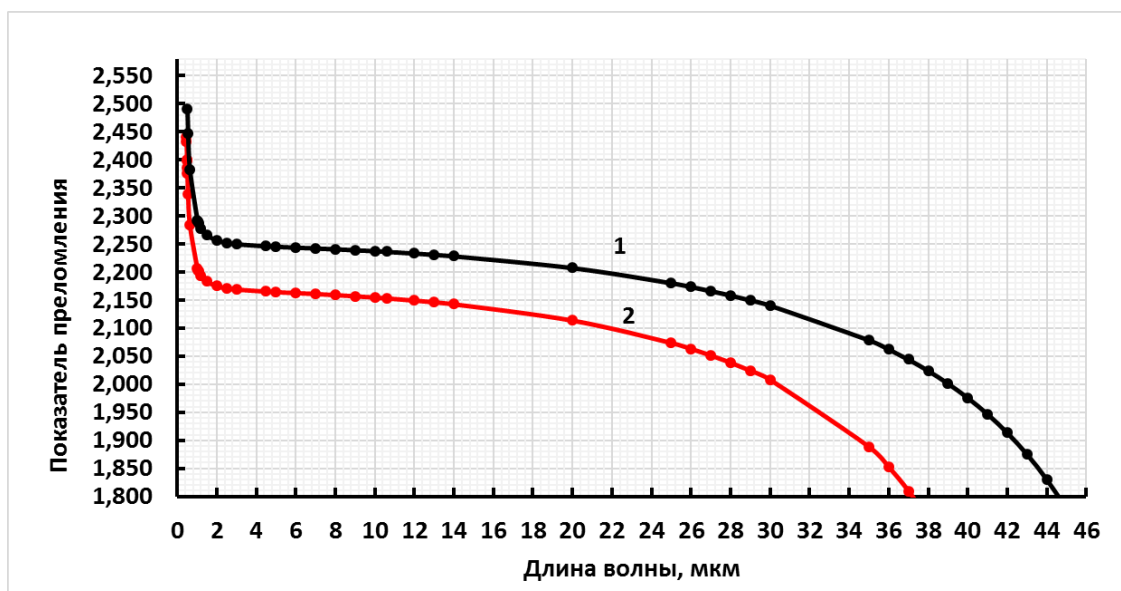


Рис. 4.43. Граничные случаи дисперсии показателя преломления кристаллов для области гомогенности от индивидуального AgBr до 29 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr: 1 – дисперсия кристаллов состава 29 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr; 2 – дисперсия кристаллов AgBr

Дисперсия показателя преломления для области гомогенности от индивидуального AgBr до 29 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr.

$$n = \sqrt{1 + \lambda^2 \sum_{i=1}^3 \frac{[A_i^{(1)}(1-\alpha x) + \alpha A_i^{(2)}x]}{\lambda^2 - [l_i^{(1)}(1-\alpha x) + \alpha l_i^{(2)}x]^2}}, \text{ где } \alpha = 3,45. \quad (4.35)$$

Дисперсия показателя преломления для области гомогенности от 78 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr до твердого раствора TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>.

$$n = \sqrt{1 + \lambda^2 \sum_{i=1}^3 \frac{[\beta(1-y)A_i^{(3)} + A_i^{(4)}(1-\beta(1-y))]}{\lambda^2 - [\beta(1-y)l_i^{(3)} + l_i^{(4)}(1-\beta(1-y))]^2}}, \text{ где } \beta = 4,55. \quad (4.36)$$

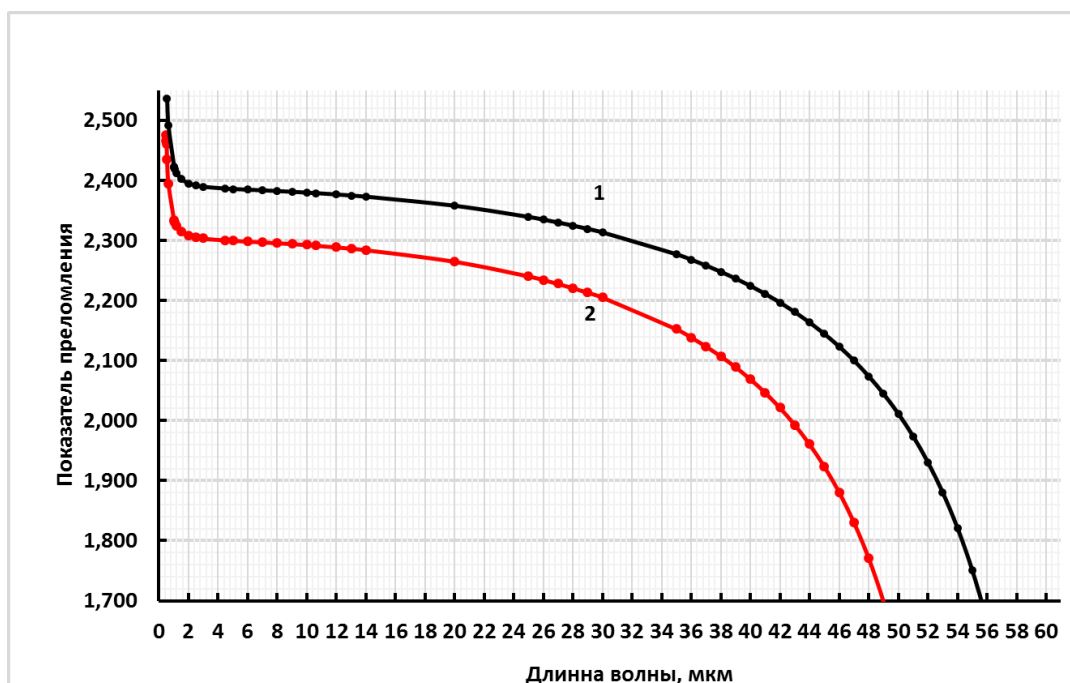


Рис. 4.44. Граничные случаи дисперсии показателя преломления кристаллов для области гомогенности от 78 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr до твердого раствора TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>: 1 – дисперсия кристаллов твердого раствора TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> (KPC-5); 2 – дисперсия кристаллов состава 78 мол. % TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr

Дисперсия показателя преломления для области гомогенности от индивидуального AgBr до 12 мол. % TlI в AgBr.

$$n = \sqrt{1 + \lambda^2 \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{[A_i^{(1)}(1-\gamma z) + \gamma A_i^{(5)}z]}{\lambda^2 - [l_i^{(1)}(1-\gamma z) + \gamma l_i^{(5)}z]^2}}, \text{ где } \gamma = 8,33. \quad (4.37)$$

В уравнениях (4.35) – (4.37)  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – мольные доли 29 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ , 78 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  и 12 мол. %  $\text{TlI}$  в  $\text{AgBr}$ , соответственно;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – нормирующие коэффициенты для каждой области гомогенности. Значения коэффициентов  $A_i$ ,  $l_i$  для трех областей гомогенности представлены в табл. 4.8.

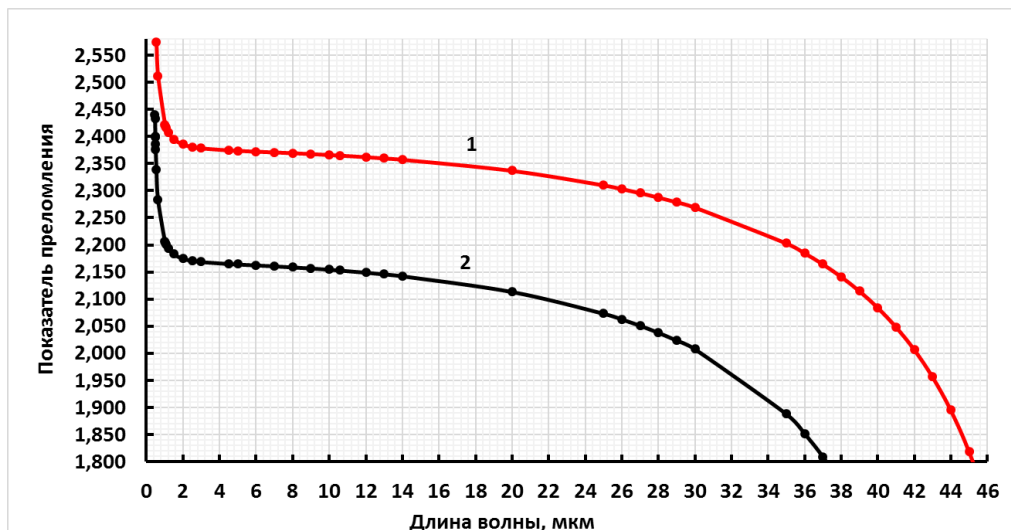


Рис. 4.45. Граничные случаи дисперсии показателя преломления кристаллов для области гомогенности от индивидуального  $\text{AgBr}$  до 12 мол. %  $\text{TlI}$  в  $\text{AgBr}$ :

1 – дисперсия кристаллов состава 12 мол. %  $\text{TlI}$  в  $\text{AgBr}$ ;

2 – дисперсия кристаллов  $\text{AgBr}$

Таблица 4.8

Первые три пары коэффициентов уравнения Зельмейера в адаптации Флеминга для систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  и  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , полученные аппроксимацией дисперсии показателей преломления, для среднего ИК-диапазона

Порядковый номер состава кристаллов	Состав кристаллов	Коэффициенты Зельмейера					
		$A_1$	$l_1$	$A_2$	$l_2$	$A_3$	$l_3$
1	$\text{AgBr}$	1,68	0,299	1,17	50	2,01	0,09
2	29 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в $\text{AgBr}$	2,041	0,3	1,287	58,37	2,002	0,089
3	78 мол. % $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в $\text{AgBr}$	2,29	0,25	1,37	61,38	2,002	0,059
4	$\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	2,69	0,25	1,43	68,35	2,002	0,059
5	12 мол. % $\text{TlI}$ в $\text{AgBr}$	2,63	0,28	1,15	55	2,006	0,078
6	$\text{AgCl}$	1,06	0,303	0,243	39	1,935	0,09

### 4.3. Определение фотостойкости

#### 4.3.1. Оборудование

Измерение фотостойкости образцов проводили с помощью воздействия УФ-лампой с излучением в широком диапазоне длин волн и пиком интенсивности в 300–370 нм. Предварительно спектры пропускания снимались с образцов до УФ облучения и использовались в качестве фона для построения последующих спектров, таким образом получали данные об относительном снижении интенсивности пропускания. Использовали для получения спектров пропускания ИК-Фурье-спектрометра *Shimadzu IRPrestige-21* (делитель KBr, детектор – *DLATGS*, диапазон съемки – 7800–350  $\text{см}^{-1}$ , разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ ). Для облучения пластины в держателе помещали под специальное устройство для облучения (рис. 4.46), где они находились под воздействием УФ-лампы. Таким образом проходили поэтапно набор дозы УФ облучения и съёмка спектров пропускания образцов.

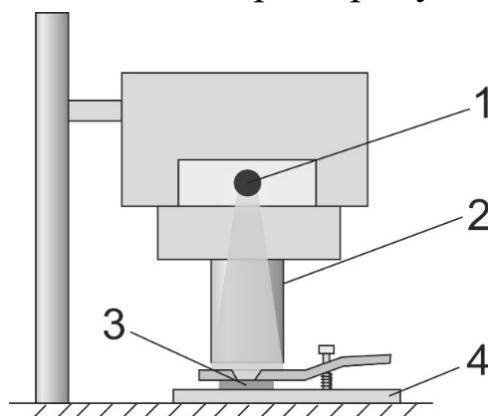


Рис. 4.46. Установка для облучения пластин: 1 – УФ-лампа; 2 – защитный рукав; 3 – облучаемый образец; 4 – держатель пластин

На рис. 4.47 показан один из изучаемых образцов: видно, что в месте облучения происходит изменение материала образцов и на поверхности образуется тонкая непрозрачная пленка.

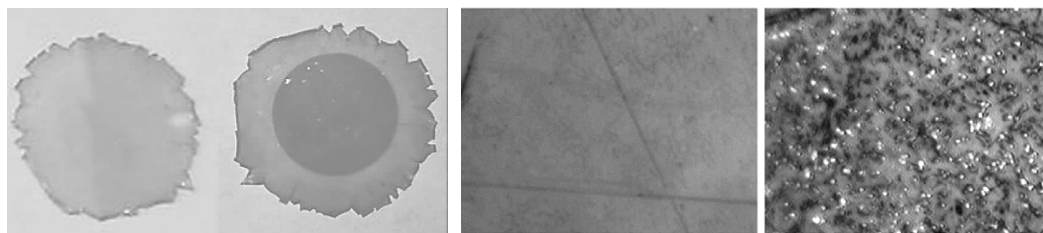


Рис. 4.47. Фотографии образца  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$  до и после облучения УФ-лампой

### 4.3.2. Определение фотостойкости кристаллов

Под фотостойкостью понимается уровень изменения оптических характеристик при определенном воздействии электромагнитного излучения. Исследование фотостойкости проводилось на ранее изготовленных поликристаллических пластинках с помощью ИК-Фурье-спектрометра.

Полученные данные о снижении интенсивности прозрачности представлены на рис. 4.48–4.52, из которых следует, что увеличение оптических потерь обратно пропорционально длине волны излучения. В системе  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  с увеличением содержания  $\text{AgBr}$  происходит резкое уменьшение оптических потерь во всем диапазоне длин волн, при этом пленка, образующаяся на поверхности, становится менее выраженной. Кинетика процесса представлена на рис. 4.51. В системе  $\text{AgBr} - \text{Ti}$  с увеличением содержания  $\text{Ti}$  происходит увеличение оптических потерь в спектральной области от 1,5 до 5 мкм, при этом образующаяся на поверхности пленка становится более выраженной. Однако в интервале вблизи 10 мкм наблюдается увеличение пропускания – «просветление». Предполагается, что этот эффект схож с эффектом просветления материала за счет нанесения на него однослойного покрытия с меньшим показателем преломления, и он тем сильнее, чем больше выполняются условия просветления, т.е. показатель преломления просветляющего покрытия должен быть равен величине квадратного корня из значения показателя преломления матрицы. При этом толщина одиночного просветляющего слоя должна быть равна или кратна  $1/4$  длины световой волны, на которой наблюдается просветляющий эффект. Поскольку наблюдается эффект просветления, можно предположить, что образующаяся пленка обладает меньшим показателем преломления, чем кристалл. Эффективный показатель преломления этой пленки должен быть меньше показателя преломления материала матрицы. В просветляющей плёнке частицы с большим показателем преломления (металлы, галогениды металлов и др.) чередуются с воздушными прослойками (видны на микроскопических изображениях на рис. 4.47). Размер частиц и воздушных прослоек на порядок меньше длин волн, где наблюдается просветляющий эффект. Неисключено, что просветляющий эффект присутствует и в системе  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , но он минимален.



Для кристаллов системы AgCl – AgBr увеличение оптических потерь, особенно в ближнем ИК-диапазоне, связано с образованием на поверхности тонкого слоя частиц коллоидного серебра, отражающего падающее излучение. Однако толщина этого слоя меньше длины волны для излучения в среднем ИК-диапазоне, поэтому в данном диапазоне не наблюдается заметное ухудшение пропускания.

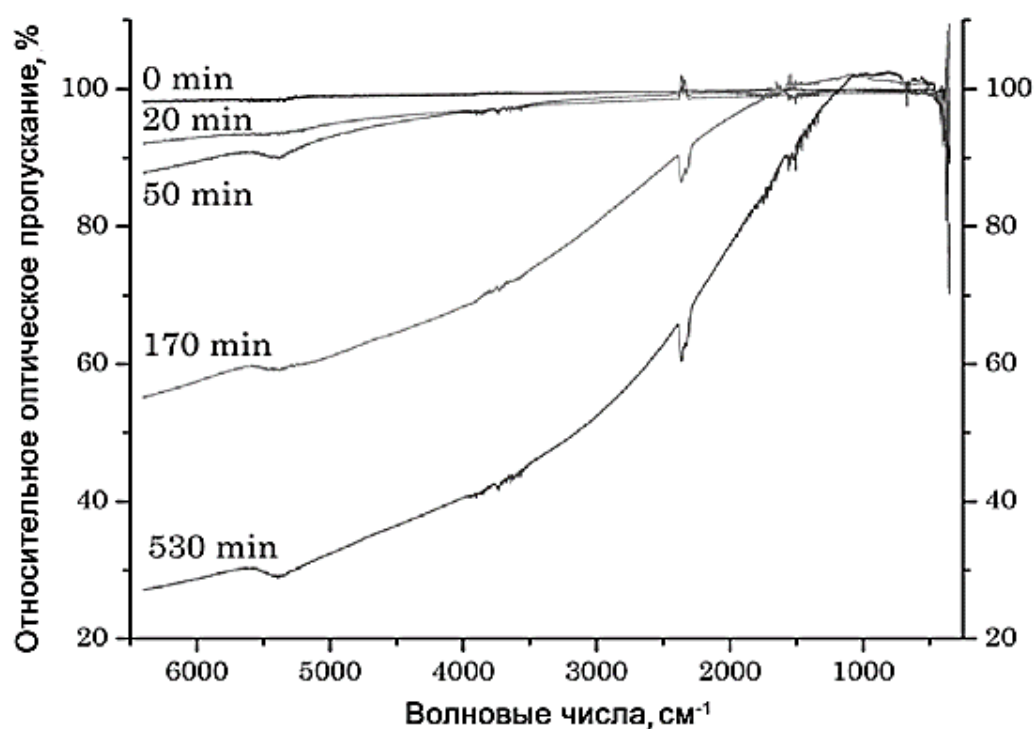


Рис. 4.48. Спектры относительного пропускания в диапазоне от 7800 до 350 см<sup>-1</sup> кристаллов состава Ag<sub>0,98</sub>Tl<sub>0,02</sub>Br<sub>0,98</sub>I<sub>0,02</sub> в зависимости от времени воздействия УФ-излучением

При облучении пластин AgBr – TlI с содержанием 1, 2, 5 мол. % TlI на поверхности образуется видимая глазом пленка, которая увеличивает пропускание в среднем ИК-диапазоне. На рис. 4.53 приведены спектры относительного пропускания кристаллов в зависимости от времени облучения для образца состава 5 мол. % TlI в AgBr. В спектральном диапазоне от 1250 до 350 см<sup>-1</sup> (от 8 до 27 мкм) происходит увеличение прозрачности кристаллов, но в диапазоне от 6500 до 1500 см<sup>-1</sup> с увеличением времени облучения наблюдается падение пропускания.

В системе  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  происходит аналогичное просветление. Спектры пропускания в зависимости от времени облучения для системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  с содержанием 5 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  представлены на рис. 4.54.

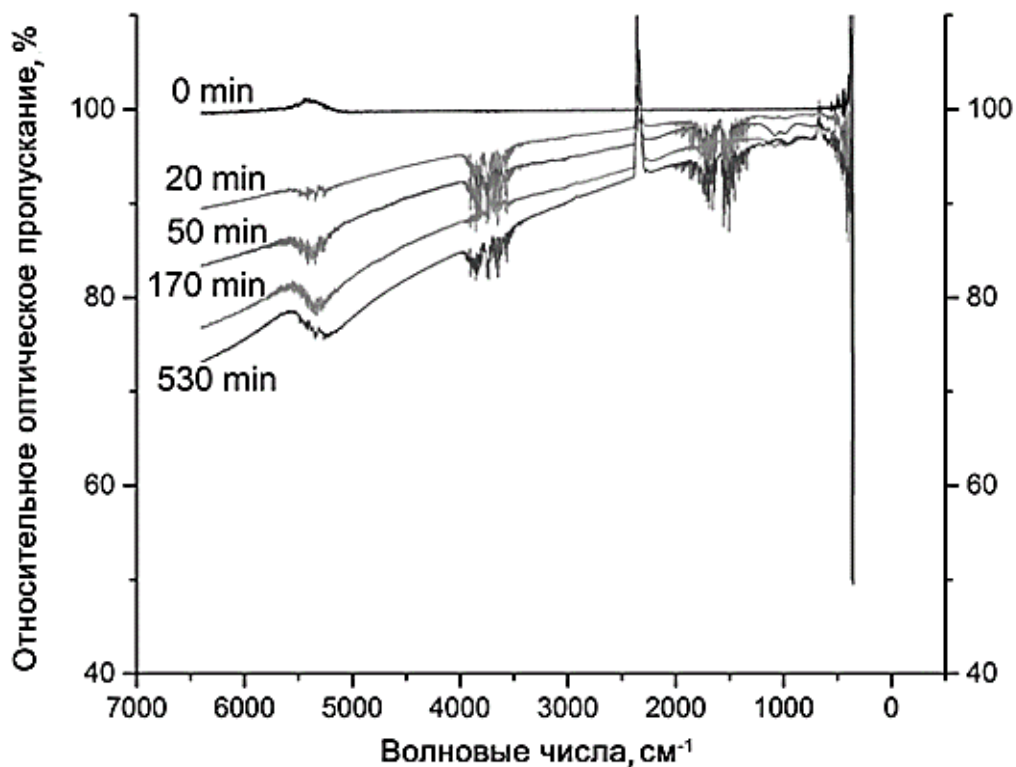


Рис. 4.49. Спектры относительного пропускания в диапазоне от 7800 до  $350 \text{ см}^{-1}$  кристаллов состава  $\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$  в зависимости от времени воздействия УФ-излучением

На рис. 4.54 приведено относительное пропускание для кристаллов систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  при времени облучения 530 мин. Как видно из этого рисунка, интенсивность просветляющего эффекта увеличивается с увеличением содержания галогенидов таллия в образцах. Поэтому наибольший интерес представляют образцы с содержанием 5 мол. %  $\text{TlI}$  или 5 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ , поскольку у них наблюдается наибольший эффект просветления в области работы  $\text{CO}_2$ -лазера (10,6 мкк) – примерно 4 и 3 % соответственно на одну границу раздела оптических сред.

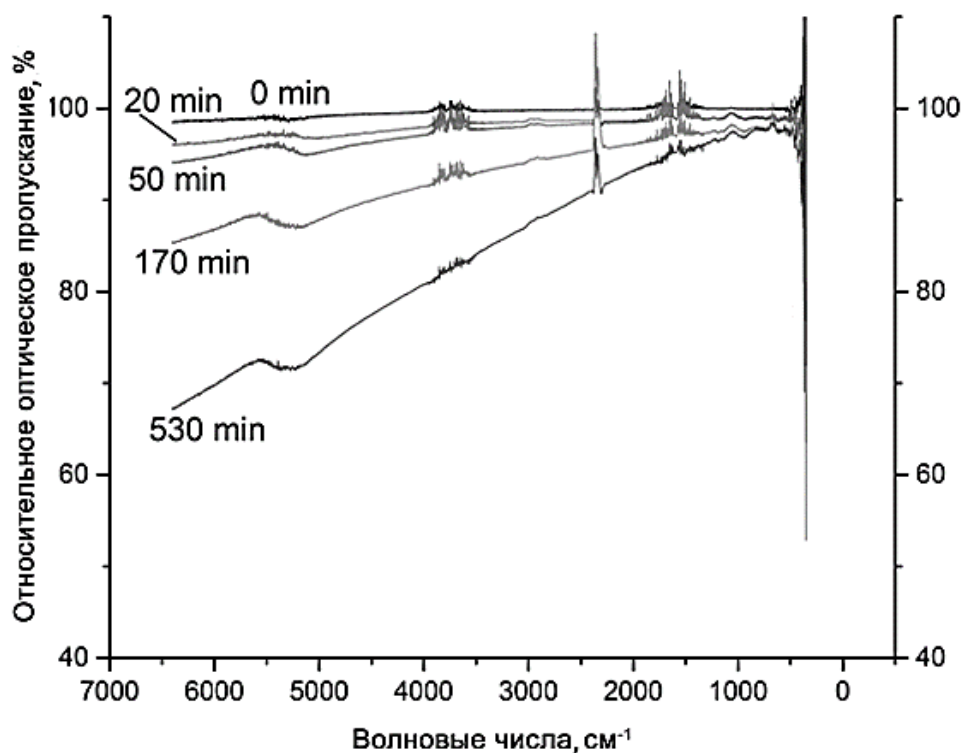


Рис. 4.50. Спектры относительного пропускания в диапазоне от 7800 до 350  $\text{см}^{-1}$  кристаллов состава  $\text{AgBr}_{0,82}\text{Cl}_{0,18}$  в зависимости от времени воздействия УФ-излучением

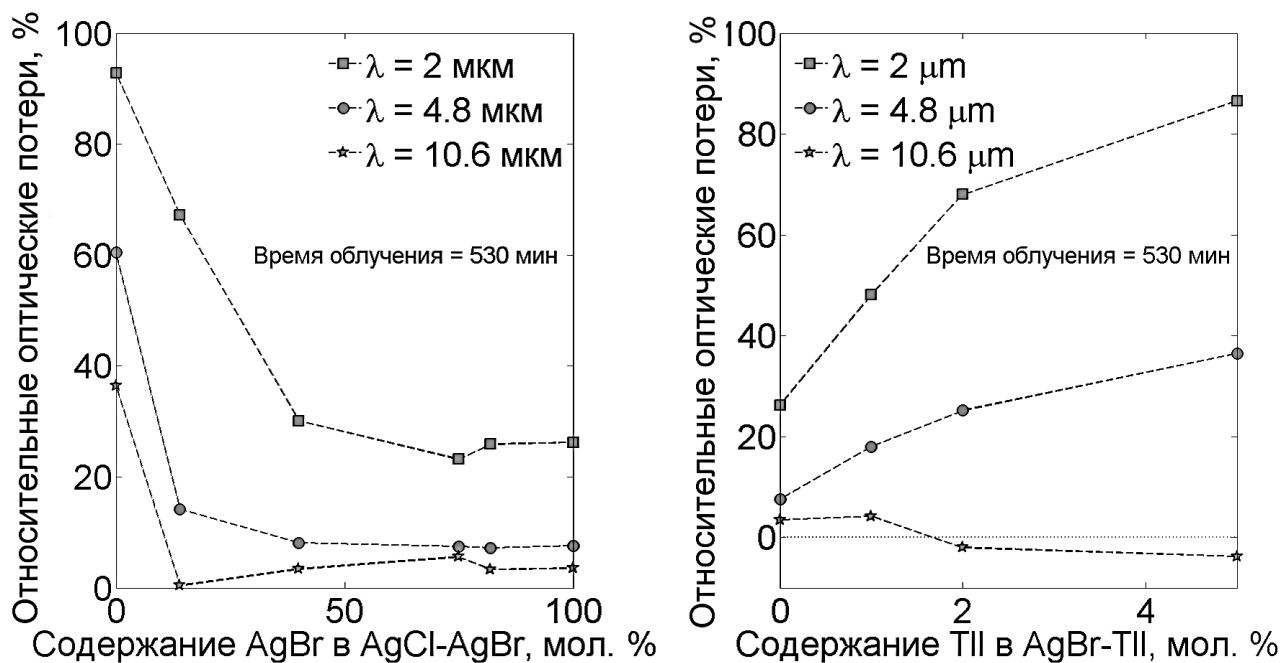


Рис. 4.51. Зависимость относительных оптических потерь от состава кристаллов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  на различных длинах волн. Время воздействия УФ-облучением 530 мин

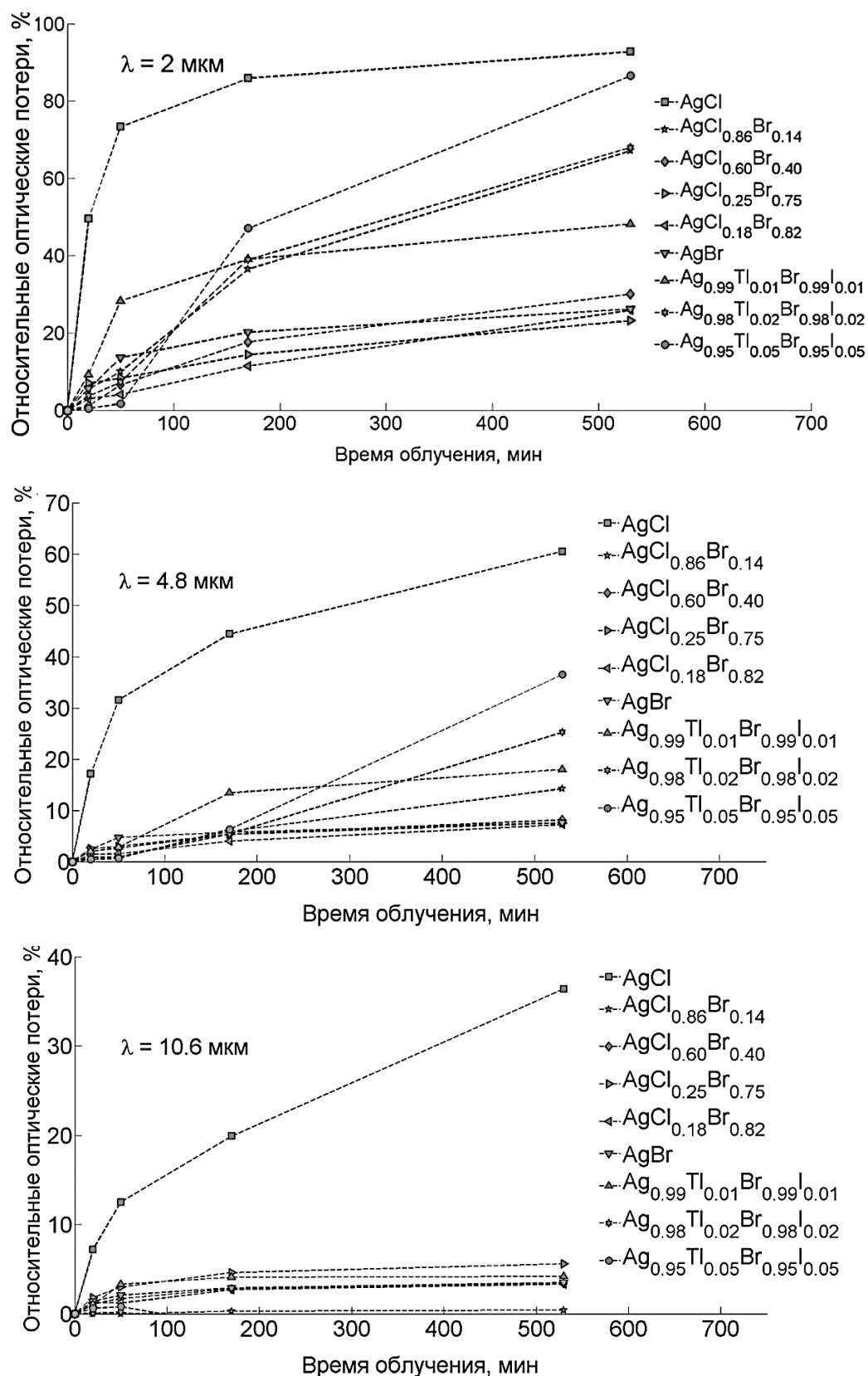


Рис. 4.52. Кинетическая зависимость относительных оптических потерь в кристаллах в зависимости от времени воздействия ультрафиолетового излучения на длинах волн: 2 мкм; 4,8 мкм; 10,6 мкм

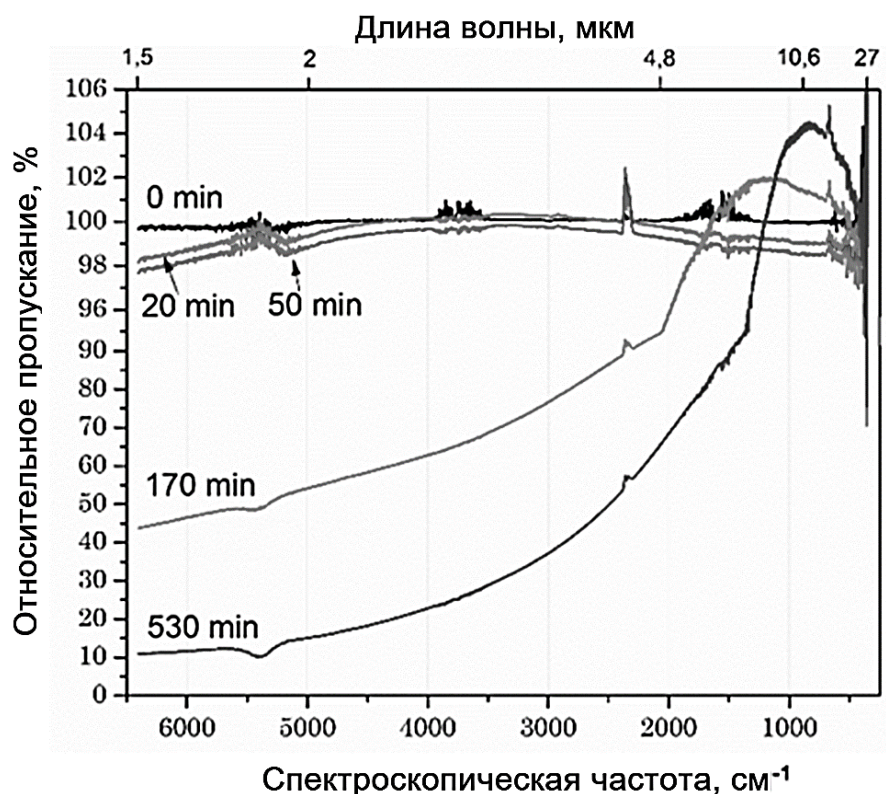


Рис. 4.53. Спектры относительного пропускания системы AgBr – ТII с содержанием ТII 5 мол. % в зависимости от времени УФ-облучения

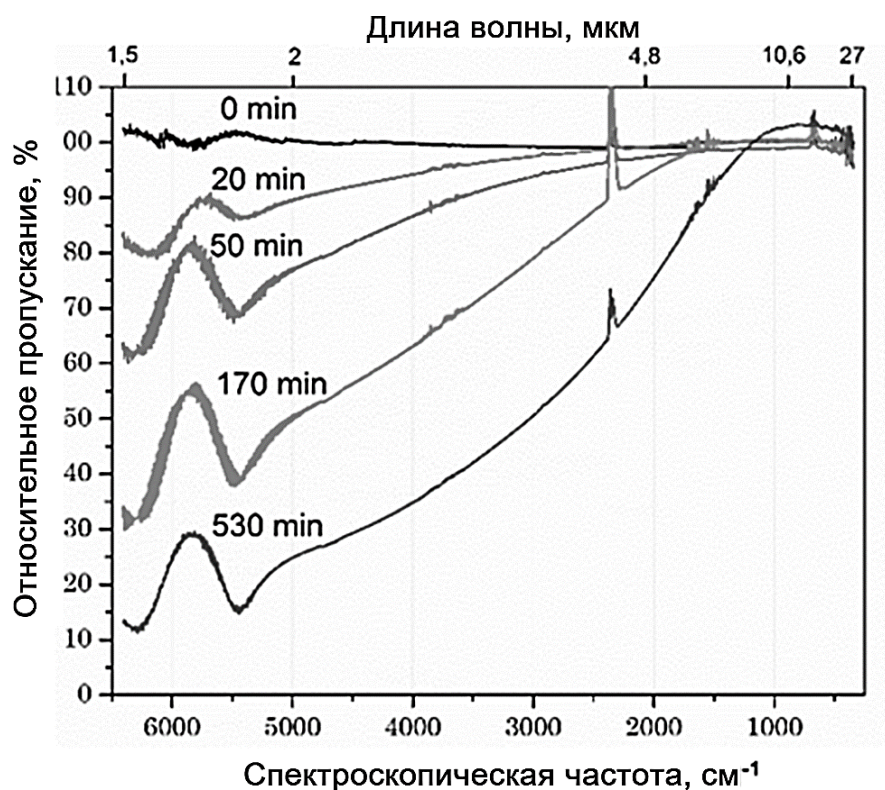


Рис. 4.54. Спектры относительного пропускания системы AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> с содержанием 5 мол. % TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> в зависимости от времени УФ-облучения [27]



Сравнивая графики на рис. 4.54–4.57, можно сделать вывод, что системы имеют схожий характер поведения. Однако в системе  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  просветляющий эффект наблюдается уже при введении 1 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , а в системе  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  – при 2 мол. %  $\text{TlI}$ .

Такое поведение связано с образованием просветляющей пленки на поверхности пластинок, которая представляет собой частицы, как говорилось выше, равномерно расположенные на поверхности пластин (рис. 4.58 а). При наблюдении поверхности с помощью оптического микроскопа видно, что частицы имеют сероватый оттенок (при цвете пластинки от желтого до оранжевого в зависимости от состава кристаллов).

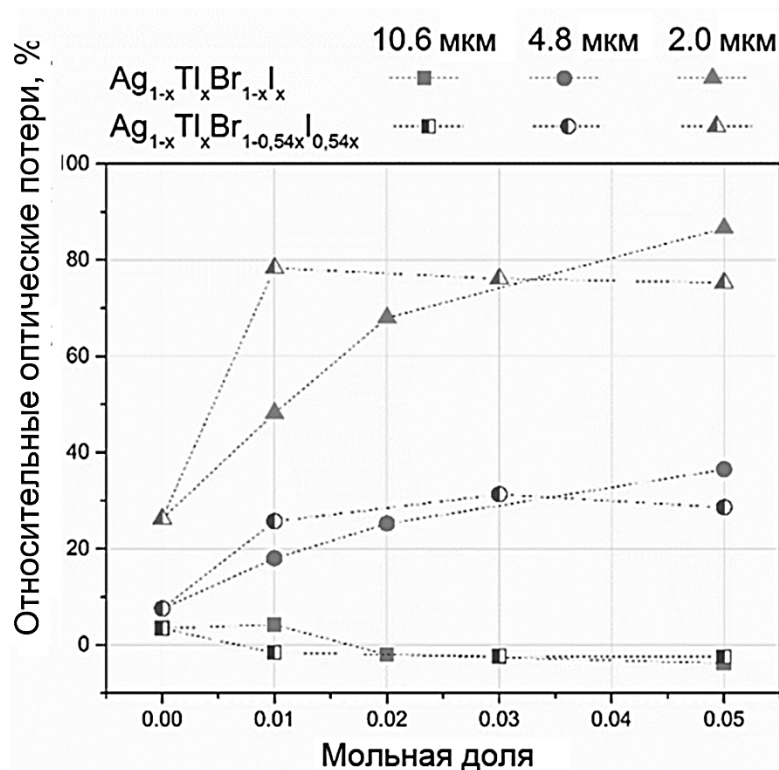


Рис. 4.55. Зависимость относительных оптических потерь от состава кристаллов  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  на различных длинах волн. Время воздействия УФ-облучением 530 мин [27]

Как видно из зависимости (рис. 4.55), на первом этапе облучения наблюдается достаточно быстрый рост размеров частиц (черные квадраты), при этом их среднее количество на единицу площади (синие треугольники) невелико. Это можно объяснить образованием частиц у поверхностных дефектов (мелких царапин, канавок и т. д.). Затем происходит достаточно быстрое увеличение количества частиц

при постепенном снижении скорости роста, поскольку образование частиц новой фазы происходит уже на всей облучаемой поверхности образца. К концу облучения образование новых частиц практически не происходит. При этом частицы продолжают свой рост, но с достаточно медленной скоростью.

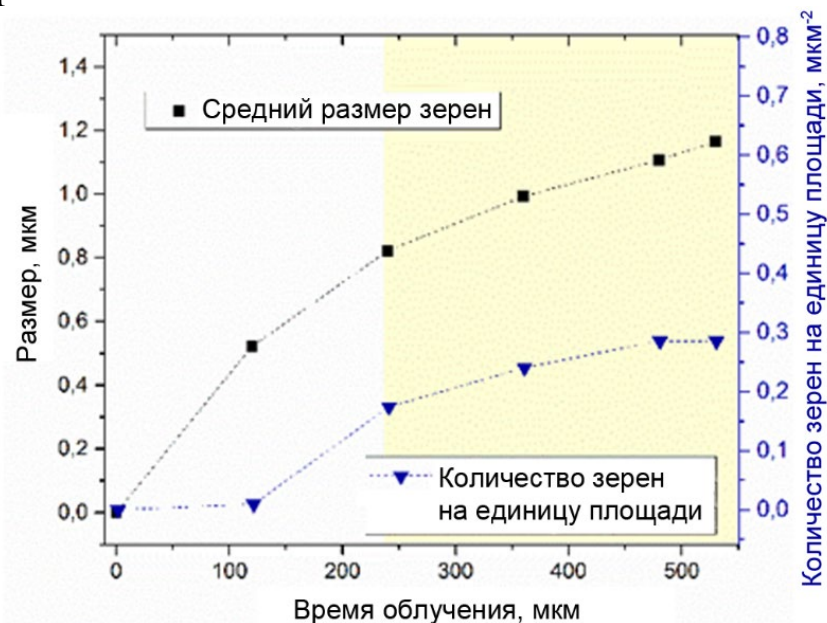


Рис. 4.56. Зависимость среднего размера зерен и их количества на единицу площади от времени УФ-облучения для образца с содержанием 5 мол. % TII в AgBr [27]

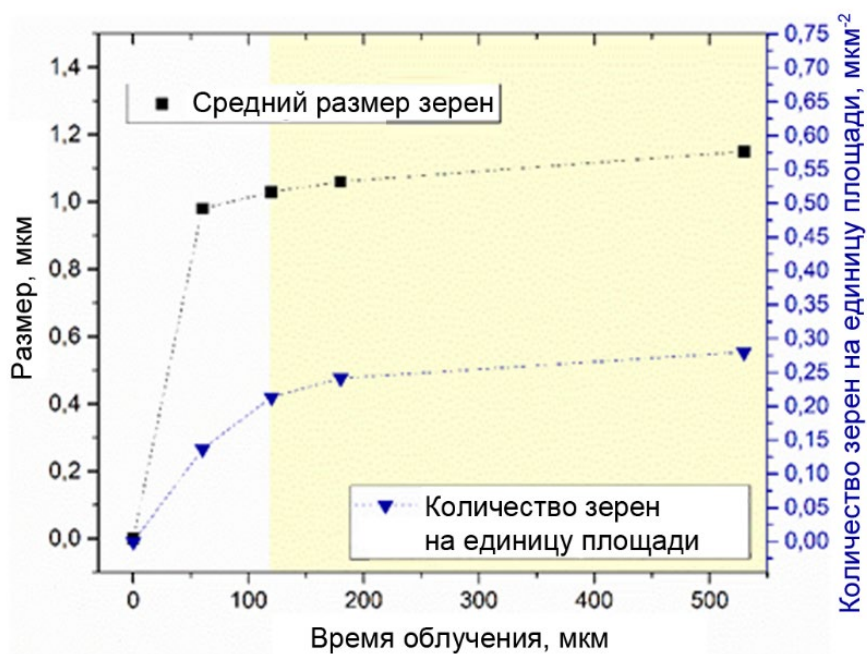


Рис. 4.57. Зависимость среднего размера зерен и их количества на единицу площади от времени облучения для образца с содержанием 5 мол. % TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> в AgBr [27]

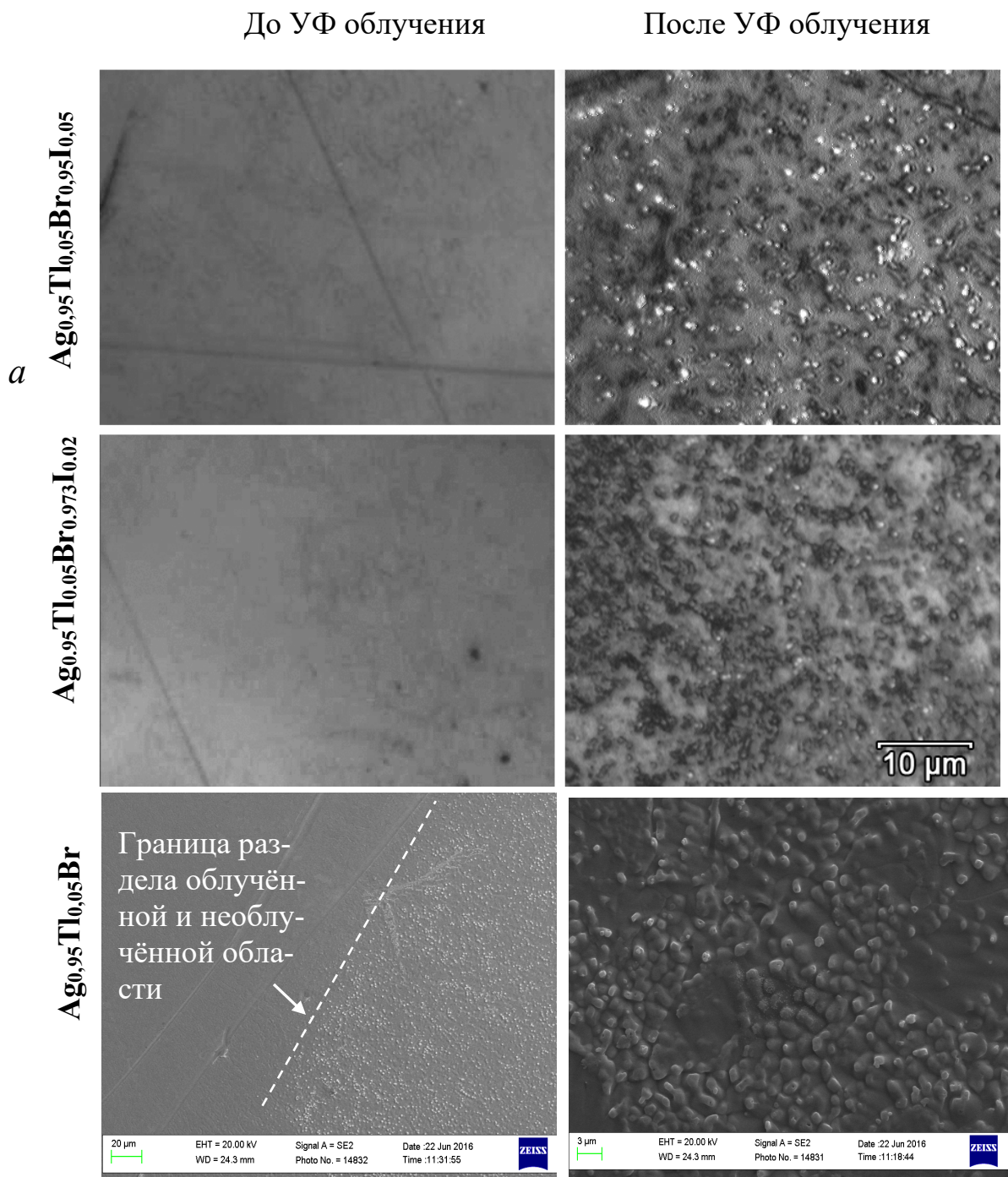


Рис. 4.58. Поверхность до и после УФ-облучения ( $\tau_{exp} = 530$  мин) кристаллов систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ :  
*a* – оптическая микроскопия [27]; *б* – СЭМ изображения

В системе  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  более резкое изменение оптических потерь связано с большей скоростью роста и образования зерен новой фазы (в 2,5–3,0) раза выше по сравнению с таковой в системой  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ), что иллюстрирует рис. 4.56. Рост среднего размера и



количества зерен на единицу площади практически не происходит после 180 мин УФ-облучения.

На рис. 4.57 представлено сравнение зависимости среднего размера зерен и их среднего количества на единицу площади от состава кристаллов систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  при времени облучения 530 мин. В «подкрашенных» областях на графиках находятся образцы, в которых наблюдается эффект просветления.

В случае, когда длина волны на порядок больше размера зерен, составляющих текстуру, оптические свойства текстурированной поверхности могут описываться в приближении «эффективной среды». В рамках этого приближения свет распространяется через текстурированную поверхность так, как если бы он распространялся через пленку с непрерывно меняющейся эффективной диэлектрической проницаемостью [28]. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению коэффициента отражения и увеличению пропускания, что мы в итоге и наблюдаем. При этом интенсивность такого эффекта напрямую зависит от геометрических параметров рассеивателей и их общего объема на поверхности. рис. 4.59. Хорошо иллюстрирует эти параметры, т. е. показывает условия просветления.

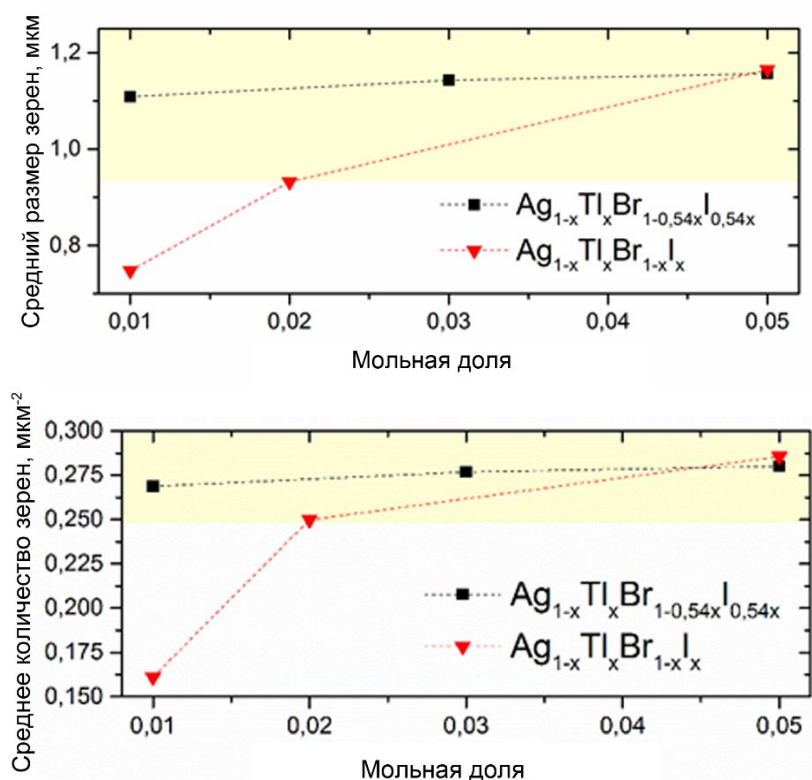


Рис. 4.59. Зависимость среднего размера зерен и их среднего количества на единицу площади от состава для образцов с временем облучения 530 мин [27]

Установлено что для кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  с увеличением содержания  $\text{AgBr}$  до 15 мол. % происходит уменьшение оптических потерь, после чего они выходят на относительно постоянный уровень. При этом фотостойкость возрастает быстрее в более длинноволновой области спектра. В системах  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  интенсивность просветляющего эффекта увеличивается с увеличением содержания галогенидов таллия в образцах.

#### **4.4. Исследование оптической прозрачности кристаллов на основе твердых растворов систем $\text{AgHal} - \text{TlHal}$ в терагерцовом диапазоне**

Терагерцовое (ТГц) излучение занимает спектральный диапазон от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн от 3000,0 до 30,0 мкм электромагнитного спектра. В данном ТГц-диапазоне находятся информативные линии поглощения сложных органических молекул, в том числе являющиеся основой взрывчатых и наркотических веществ [29]. Терагерцовое излучение не вызывает повреждений, проникая в органическую среду и другие материалы, по сравнению с ионизирующим излучением, таким как рентгеновское [30]. В ТГц-области спектра многие материалы и живые ткани полупрозрачны, и их можно визуализировать, идентифицировать и анализировать. Это открывает путь для этих неионизирующих излучений к поиску новых применений в области медицины, где они могут заменить традиционные источники рентгеновского излучения в радиологии, эффективном обнаружении эпителиального рака, улучшенной визуализации в стоматологии [31], оценке степени ожога кожи [32], контроле заживления и рубцевания ран [33], обнаружении субдермальной карциномы [33].

В настоящее время в качестве ТГц-оптики традиционно используют высокоомный кремний (*High Resistivity Float Zone Silicon (HRFZ-Si)*), поскольку он является наиболее изученным веществом для работы в этом диапазоне, а также кристаллический кварц и сапфир [34–37]. Кристаллы кремния обладают оптической прозрачностью 50–54 % в ТГц-диапазоне от 50,0 до 1000,0 мкм и более. Кристаллы кварца прозрачны до 70 % в диапазоне от 120,0 до 1000,0 мкм, а сапфир прозрачен до 50 % в диапазоне от 350,0 до 1000,0 мкм. Кроме того, кварц и сапфир прозрачны и в видимой области по сравнению с кристаллами

кремния. Выращивание известных ТГц-кристаллов, включая получение сырья, является энергозатратным процессом, требующим дорогого оборудования, изготовленного из специальных материалов, так как температуры плавления кристаллов составляют от 1500,0 до 2000,0 °С. Оптико-механическая обработка кристаллов является также трудоемкой и длительной, так что её выполняет высококвалифицированный персонал.

Поэтому существует проблема по разработке новых ТГц-кристаллов, пластичных и негигроскопичных, обладающих высокой прозрачностью в ТГц, инфракрасном и видимом диапазонах. При этом технология получения оптимального состава высокочистых ТГц-кристаллов, включая изготовление терагерцовой оптики из них, должна быть ресурсо- и энергосберегающей, безотходной, экспрессной и недорогой [38]. Достижения в области оптики и фотоники, лазерной физики, нелинейной и ИК волоконной оптики стимулирует интенсивные исследования в ТГц-области спектра. Данное направление также способствует поиску и разработке новых ТГц-материалов, прозрачных не только в ТГц-диапазоне, но и в видимом. Это свойство является большим преимуществом, поскольку позволяет настраивать оптическую систему по источникам видимого диапазона спектра, например по гелий-неоновому лазеру.

Нашим коллективом создан новый класс негигроскопичных, пластичных и радиационностойких кристаллов на основе твердых растворов системы  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$ . Изучены диаграммы плавкости систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ , которые являются квазибинарными сечениями разреза  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlI} - \text{TlBr}$  концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$  [39]. Установлены в данных системах гомогенные области существования твердых растворов при комнатных температурах (298 К), согласно которым выращивают кристаллы (табл. 4.9). Кристаллы пропускают без окон поглощения от видимого до дальнего ИК-диапазона в зависимости от состава (табл. 4.10). Они обладают оптической прозрачностью до 67 % в видимой и ближней ИК-областях и до 78 % в среднем и дальнем ИК-диапазонах.

Установлено, что с увеличением в кристаллах тяжелых по молекулярной массе  $\text{TlI}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , а также заменой брома на йод длинно-

волновый край поглощения расширяется (табл. 4.10). Следует отметить, что терагерцовой области соответствует дальний ИК-диапазон от 10,0 до 5,0 ТГц (от 30,0 до 60,0 мкм), в котором пропускают разработанные нами кристаллы [39–42]. Поэтому представляло интерес исследовать величину оптической прозрачности и диапазон пропускания кристаллов в более широкой ТГц-области.

В 1981 г. впервые в СССР были получены высокочистые кристаллы системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , прозрачные в диапазоне от 0,4 до 30,0 мкм, предназначенные в основном для получения методом extrusion световодов для среднего ИК-диапазона [42]. В этой системе образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , которые также исследованы в данной работе на прозрачность в ТГц-диапазоне (табл. 4.9, 4.10).

#### 4.4.1. Оборудование

Исследования тонких пластин галогенидов серебра и таллия (I) были проведены с использованием ТГц-спектрометра СТД-21. Схема данного устройства приведена на рис. 4.60.

В представленной схеме для измерений в качестве источника ТГц-излучения используются ЛОВ. В ходе эксперимента применялись несколько ламп, перекрывающих диапазон частот от 0,05 до 1,05 ТГц, соответствующий длинам волн от 289 до 6000 мкм. Измерения проводились в открытом пространстве, в воздухе, при комнатной температуре. Детектор фиксировал прошедшее через образец излучение и излучение, поступающее на приемник в отсутствии исследуемого образца. Таким образом, пропускание образца можно определить как отношение мощности, прошедшей через образец  $P_s$ , к мощности  $P_0$ , проходящей этот же путь в отсутствии образца:

$$T_r = \frac{P_s}{P_0}. \quad (4.38)$$

Спектр пропускания рассчитывается с помощью формулы (4.38) по точкам путем деления значений двух соответствующих массивов мощностей. Результат прямых измерений пропускания  $T_r$  исследуемого образца представлен в диапазоне 0,6–0,65 ТГц на рис. 4.61.

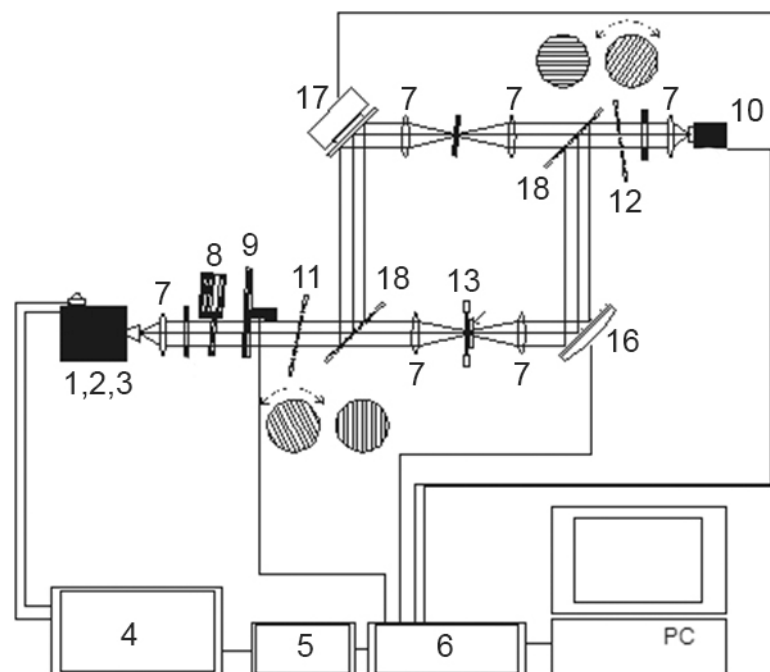


Рис. 4.60. Схема квазиоптического ТГц-спектрометра СТД-21. 1–3 – лампы обратной волны (ЛОВ), 4 – источник питания, 5 – цифро-аналоговый преобразователь, 6 – блок сбора данных, 7 – фторопластовые/полиэтиленовые линзы, 8 – набор тонкопленочных аттенуаторов, 9 – амплитудный модулятор, 10 – ячейка Голея, 11 – сетчатый поляризатор, 12 – сетчатый анализатор, 13 – держатель образца, 14 – аналоговый индикатор сигнала, 15 – оптическая скамья, 16 – фазовый модулятор, 17 – фазовый компенсатор, 18 – делитель луча

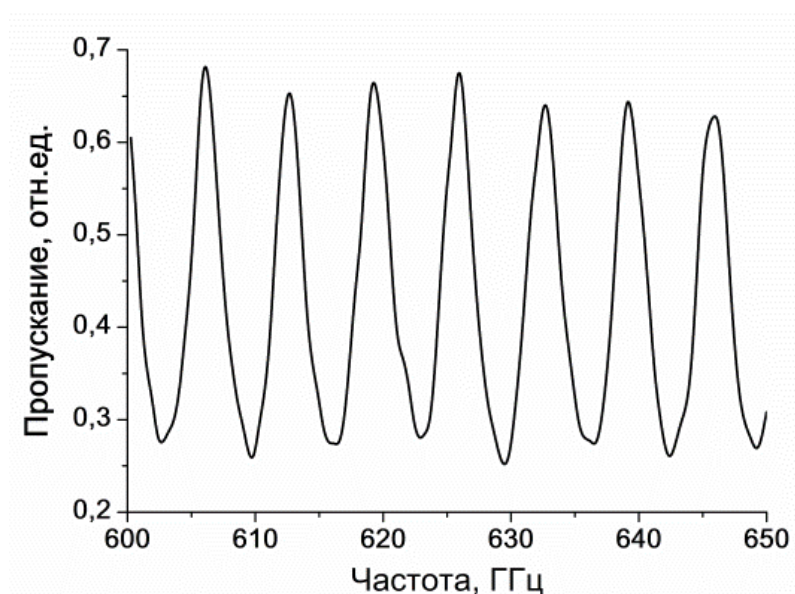


Рис. 4.61. Пропускание исследуемого образца, измеренного с помощью спектрометра СТД-21

Подобный спектр получается из-за многолучевой интерференции монохроматического излучения внутри прозрачного плоскопараллельного образца. В таком случае оптические характеристики, а именно показатель преломления и коэффициент поглощения, могут быть найдены из спектра пропускания.

Спектральные характеристики поликристаллических образцов в ИК- и видимом диапазоне исследовались с использованием следующих приборов:

- инфракрасного Фурье-спектрометра *Vertex 80 (Bruker)* в комплекте: спектральный диапазон дальнего ИК  $680\text{--}165\text{ см}^{-1}$ ; интерферометра *UltraScan*; многослойного светоделителя дальнего ИК-излучения из Майлара; источника дальнего инфракрасного диапазона – глобара; детектора для дальнего ИК – *DLaTGS*; разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ; время сканирования образца 32 скан; время сканирования фона 32 скан;

- спектрофотометра *Shimadzu IRPrestige-21* (принцип *FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy*), *MIR* (среднеинфракрасная) часть от  $1,38$  до  $41,6\text{ мкм}$ , с делителем *CsI* (ограничивает до  $41,6\text{ мкм}$ ), детектором *DLaTGS* (дейтерированный триглицинсульфат, легированный *L*-аланином) и двадцатикратным сканированием с разрешением  $0,5\text{--}16,0\text{ см}^{-1}$ ;

- спектрофотометра *UV-NIR Shimadzu UV-1800*, диапазон съемки  $190\text{--}1100\text{ нм}$ . Спектральное разрешение – от  $2$  до  $0,05\text{ нм}$ .

#### 4.4.2. Методика эксперимента

Подготовку образцов для исследования пропускания проводили в несколько этапов. Первоначально для систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{ТII}$  и  $\text{AgBr} - (\text{КРС-5})$  методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) была синтезирована шихта следующих составов: твердых растворов  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  с содержанием брома  $75\text{ мол. \%}$ , твердых растворов  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  с содержанием иода  $1\text{ мол. \%}$ , твердых растворов  $\text{AgBr} - \text{ТII}$  с содержанием иодида таллия  $5\text{ мол. \%}$ , а также твердых растворов  $\text{AgBr} - (\text{КРС-5})$  с содержанием КРС-5  $7\text{ мол. \%}$  (табл. 4.9). Метод ТЗКС позволяет одновременно проводить как синтез однофазной гомогенной шихты заданного состава, так и очистку сырья от примесей. За один цикл перекристаллизации количество примесей уменьшается до  $10^{-4}\text{--}10^{-3}\text{ мас. \%}$ , с выходом конечного продукта до

98 % [38, 39]. Это является неоспоримым преимуществом способа ТЗКС перед высокотемпературными способами синтеза и очистки.

Таблица 4.9

Кристаллы твердых растворов на основе галогенидных систем  
серебра и одновалентного таллия

№ п/п	Химический состав образцов	Система и ее область гомогенности
1	$\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$	$\text{AgCl} - \text{AgBr}$ область гомогенности $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ $0 < x < 1,0$
2	$\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$	$\text{AgBr} - \text{AgI}$ область гомогенности $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ ; $0 < x \leq 0,40$
3	$\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$	$\text{AgBr} - \text{TlI}$ область гомогенности Со структурой $Fm\bar{3}m$ $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , $0 < x \leq 0,23$ со структурой $Pm\bar{3}m$ $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , $0,66 \leq x \leq 0,95$
4	$\text{Ag}_{0,93}\text{Tl}_{0,07}\text{Br}_{0,96}\text{I}_{0,04}$	$\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ область гомогенности со структурой $Fm\bar{3}m$ $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$ , $0,0 < x \leq 0,30$ со структурой $Pm\bar{3}m$ $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$ , $0,73 \leq x \leq 0,95$

Методом Бриджмена из полученной шихты были выращены кристаллы. Из кристаллов изготовлены методом горячего прессования на ручном гидравлическом прессе *Specac* 15 Tons плоскопараллельные пластины толщиной 1 мм с высокой оптической точностью [42]. Данный метод позволяет получать структуру, близкую к структуре поликристаллического оптического волокна, полученную методом экструзии, и других оптических элементов.

Коэффициенты пропускания и поглощения являются параметрами, описывающими распространение электромагнитного излучения в среде. Определение этих фундаментальных характеристик позволяет

оценить возможность применения данных материалов для использования их в ТГц-области частот. Для всех исследуемых образцов были получены зависимости пропускания и коэффициента поглощения от длины волны.

#### **4.4.3. Терагерцовые и миллиметровые спектры пропускания и поглощения**

На рис. 4.62 и в табл. 4.10 представлены спектры пропускания и численные значения пропускания образцов во всем измеренном диапазоне. Колебания спектров в низкочастотной ТГц-области ангармоничны. Подобный спектр получается из-за многолучевой интерференции монохроматического излучения внутри прозрачного плоскопараллельного образца. В области 1,2–5,9 ТГц образцы не пропускают излучение. После чего наблюдается резкое увеличение пропускания и далее в области от 6 до 600 ТГц все образцы пропускают от 78 до 60 %. Падение пропускания в этом диапазоне связано с постепенным увеличением рассеивания на зернах поликристаллического образца и может колебаться. Размеры зерен и их распределение зависят как от состава образца, так и от условий прессования.

Для всех образцов поглощение определяется связью Ag – Br. Параметры фонона – частота  $77,5 \text{ см}^{-1}$ , диэлектрический вклад 6,2, и затухание  $18 \text{ см}^{-1}$ .

Зависимости коэффициента поглощения исследуемых образцов от длины волны в терагерцовой части спектра представлены на рис. 4.63. Следует отметить, что в более коротковолновой области, соответствующей диапазону 300,0–800,0 мкм, наблюдается рост коэффициентов поглощения, т. е. снижается оптическая прозрачность кристаллов для всех образцов (табл. 4.10). С переходом в более низкочастотную ТГц-область от 800,0 до 6000 ТГц все кристаллы обладают оптической прозрачностью 50–66 %. Кроме того, в высокочастотном диапазоне от 6,0 до 10,0 ТГц (длина волны 50,0–30,0 мкм), что соответствует дальней ИК-области спектра, имеется максимальная прозрачность вплоть до 78 % у рассматриваемых кристаллов с коэффициентом пропускания  $0,001\text{--}0,0005 \text{ см}^{-1}$  [38].



Таблица 4.10

Оптическая прозрачность кристаллов в терагерцовом,  
инфракрасном и видимом диапазонах

№ п/п	Образец	Спектральный диапазон		Прозрач- ность, %
1	$\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$	Терагерцовый, ТГц (мкм)	0,05–0,3 (6000–1000) 0,3–0,6 (1000–500) 0,6–1,2 (500–250)	65–51 51–30 30–0
		Инфракрасный, мкм	0,8–30,0	67,0–78,0
		Видимый, мкм	0,45–0,80	64,0–67,0
2	$\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$	Терагерцовый, ТГц (мкм)	0,05–0,3 (6000–1000) 0,3–0,6 (1000–500) 0,6–1,2 (500–250)	66–52 52–31 31–0
		Инфракрасный, мкм	0,8 – 45,0	66–77
		Видимый, мкм	0,47–0,8	64–65
3	$\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$	Терагерцовый, ТГц (мкм)	0,05–0,3 (6000–1000) 0,3–0,6 (1000–500) 0,6–1,2 (500–250)	67–50 50–31 30–0
		Инфракрасный, мкм	0,8–45	65–76
		Видимый, мкм	0,47–0,8	63–65
4	$\text{Ag}_{0,93}\text{Tl}_{0,07}\text{Br}_{0,96}\text{I}_{0,04}$	Терагерцовый, ТГц (мкм)	0,05–0,3 (6000–1000) 0,3–0,6 (1000–500) 0,6–1,2 (500–250)	67–52 52–32 32–0
		Инфракрасный, мкм	0,8–45,0	65–76
		Видимый, мкм	0,48–0,8	63–65

Значение коэффициента поглощения вычислялось по 2000 значений из спектра пропускания образцов для диапазона длин волн 290–6000 мкм. Таким образом, в длинноволновой терагерцовой области от 800,0 до 6000,0 мкм величина коэффициента поглощения составляет от 0,1 до 0,025  $\text{см}^{-1}$  для кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , а для кристаллов систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  – от 0,1 до 0,005  $\text{см}^{-1}$ . В высокочастотном терагерцовом диапазоне от 6,0 до 10,0 ТГц величина коэффициента поглощения составляет не более 0,1  $\text{см}^{-1}$  для кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , а для кристаллов систем

AgBr – AgI, AgBr – TlI, AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> – от 0,01 до 0,005 см<sup>-1</sup>. Таким образом, исследуемые образцы являются прозрачными для ТГц-излучения.

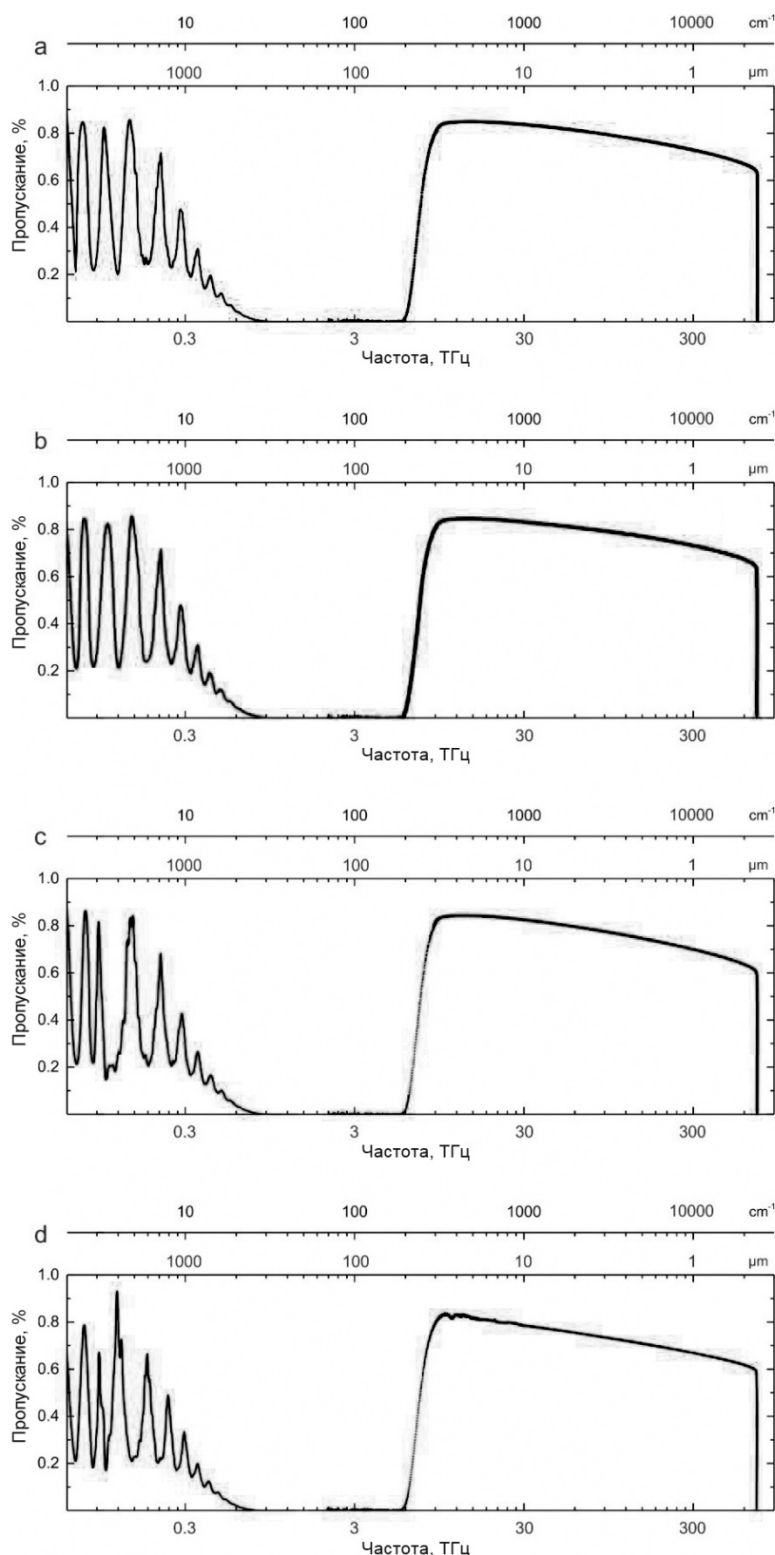


Рис. 4.62. Спектры пропускания кристаллов состава: *a* – AgBr<sub>0,75</sub>Cl<sub>0,25</sub>, *b* – AgBr<sub>0,99</sub>I<sub>0,01</sub>, *c* – Ag<sub>0,95</sub>Tl<sub>0,05</sub>Br<sub>0,95</sub>I<sub>0,05</sub>, *d* – Ag<sub>0,93</sub>Tl<sub>0,07</sub>Br<sub>0,96</sub>I<sub>0,04</sub>

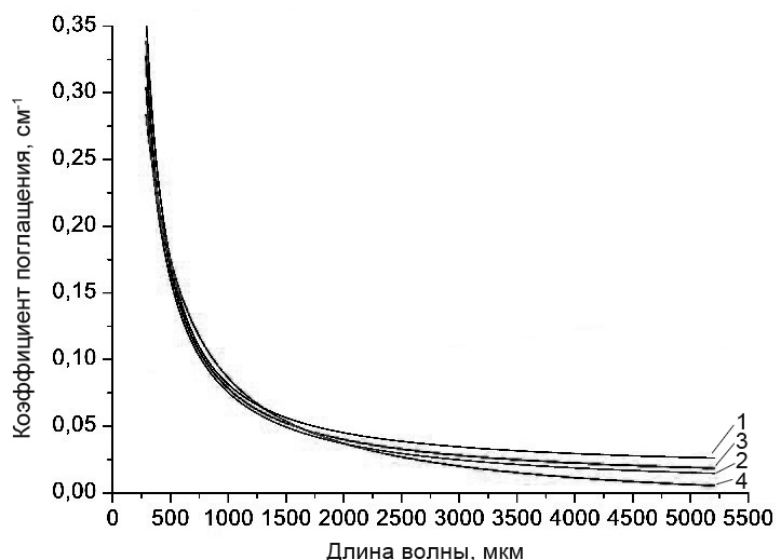


Рис. 4.63. Спектры коэффициента поглощения исследованных образцов:  
 1 –  $\text{AgBr}_{0,75}\text{Cl}_{0,25}$ ; 2 –  $\text{AgBr}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ ; 3 –  $\text{Ag}_{0,93}\text{Tl}_{0,07}\text{Br}_{0,96}\text{I}_{0,04}$ ; 4 –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$

#### 4.5. Механические свойства. Исследование зависимости влияния состава кристаллов на коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига

Коэффициент Пуассона – величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению. Модуль Юнга (модуль упругости) – физическая величина, характеризующая свойства материала сопротивляться растяжению/сжатию при упругой деформации [43].

Коэффициент Пуассона и модуль упругости определялись при сжатии на цилиндрических образцах кристаллов диаметром 20 мм и высотой 10 мм по ГОСТ 24452–80 [44]. Сжатие образцов проводилось на испытательной машине *AGS-10kNX* (*Shimadzu*, Япония). Были исследованы образцы трех кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  с содержанием  $\text{TlI}$  0,5; 5,0 и 7,0 мас. %. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Зависимость модуля упругости и коэффициента Пуассона от состава ИК-кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$

Содержание $\text{TlI}$ в образце, мас. %	0,50	5,00	7,00
Коэффициент Пуассона	0,33	0,34	0,34
Модуль упругости, ГПа	26,00	37,00	39,00

На основании динамических испытаний образцов на крутильной машине, идентичных вышеуказанным образцам по форме и содержанию, определялся модуль сдвига. Испытания показали, что для любого состава модуль сдвига  $G$  находится в пределах одного и того же значения:  $G = 48 \pm 0,1$  ГПа.

Для правильного подбора режимов экструзии поликристаллических инфракрасных световодов из кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  необходимо знать как температуры плавления и полиморфных переходов (при их наличии) этих кристаллов, так и их механические свойства, в частности плотность и твердость.

Определение плотности кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  проводили методом гидростатического взвешивания на аналитических весах *Shimadzu* серии *UW/UX*. Плотность образца определяется по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{возд}}}{m_{\text{возд}} - m_{\text{ж}}} \rho_1, \quad (4.39)$$

где  $m_{\text{ж}}$  – масса твердого образца в жидкой среде, г;  $m_{\text{возд}}$  – масса твердого образца на воздухе, г;  $\rho_1$  – плотность жидкой среды, г/см<sup>3</sup>. Исследование плотности материала проводили при температуре воды 23 °С, при которой плотность дистиллированной воды равна 0,9976 г/см<sup>3</sup>. Результаты определения плотности кристаллов  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  приведены в табл. 4.12. Установлено, что с увеличением содержания  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  происходит увеличение плотности материала.

Таблица 4.12

Плотность кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Состав, мол. %		$m_{\text{возд}}$ , Г	$m_{\text{ж}}$ , Г	Плотность, г/см <sup>3</sup>
AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>			
100	0	—	—	6,44
99	1	9,65	8,156	6,444
97	3	42,775	36,118	6,410
95	5	16,833	14,225	6,439
90	10	5,558	4,711	6,546
79	21	34,325	29,189	6,667
71	29	32,503	27,672	6,712
22	78	24,427	21,041	7,197
8	92	37,026	31,978	7,317
0	100	—	—	7,371

Твердость исследуемых кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  определяли, используя метод Кнупа (регламентируется ГОСТ Р ИСО 4545-1-2015 [45]) на микротвердомере ЛОМО ПМТ-3М. Суть метода заключается во вдавливании алмазной пирамиды с углами  $\alpha$  и  $\beta$  между противоположными сторонами, равными  $172,5^\circ$  и  $130^\circ$  соответственно, в исследуемый образец. Определив размер большей диагонали отпечатка, можно рассчитать твердость исследуемого материала по следующей формуле:

$$H = \frac{1,4515 \cdot P}{l^2} \cdot 10^6 \quad (4.40)$$

где  $H$  – твердость по Кнупу, в единицах твердости;  $l$  – значение длины большей диагонали отпечатка, мкм;  $P$  – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н. Результаты измерения твердости кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  представлены в табл. 4.13.

Изменение значений твердости кристаллов с содержанием от 0 до 78 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  увеличивается от 12,2 до 78,3 кгс/мм<sup>2</sup>, однако при дальнейшем увеличении содержания  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$  твердость кристаллов снижается до 40,2 кгс/мм<sup>2</sup>. Эта зависимость является вполне нормальной для кристаллов на основе галогенидов серебра и галогенидов одновалентного таллия.

Таблица 4.13

Твердость кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$

Состав, мол. %		Твердость по Кнупу кгс/мм <sup>2</sup>	Состав, мол. %		Твердость по Кнупу кгс/мм <sup>2</sup>
AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>		AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>	
100	0	12,2	79	21	60,4
99	1	15,9	71	29	66,8
97	3	20,2	22	78	78,3
95	5	27,5	8	92	69,5
90	10	30,7	0	100	40,2

#### Выводы по главе 4

1. Определены спектры пропускания кристаллов и керамики на основе твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) в спектральном диапазоне от 0,4 до 60,6 мкм и установлено, что с увеличением

тяжёлого по молекулярной массе ТII либо  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  диапазон прозрачности кристаллов расширяется до 45,0–60,0 мкм и более, а для коротковолнового края поглощения граница диапазона смещается от 0,46 до 0,56 мкм.

2. Разработана экспресс-методика определения химического состава кристаллов и керамики для всех твёрдых растворов указанных систем, основанная на измерении величины левого края поглощения.

3. Впервые экспериментально изучена дисперсия показателя преломления  $n$  для кристаллов и оптической керамики на основе твёрдых растворов и галогенидов серебра и одновалентного таллия. Подобраны коэффициенты для уравнения Зельмейера. Обоснован выбор модели расчета показателя преломления по краю собственного поглощения кристалла. Определены дисперсия мнимой части  $n$  и коэффициент отражения. Для всех систем установлены погрешности при определении величины показателя преломления.

4. Разработана методика определения фотостойкости кристаллов. Выявлена высокая фотостойкость систем с содержанием ТII и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в бромиде серебра по сравнению с таковой в системе  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ . В системах  $\text{AgBr} - \text{TII}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  впервые обнаружен просветляющий эффект. Определена кинетика образования просветляющей пленки на образцах под воздействием УФ-излучения. Для получения минимального просветления установлен средний размер зерен – 0,8 мкм и их количество на единицу площади – 1 зерно на площадь 5,71 мкм<sup>2</sup>.

В диапазонах длин волн от 5 до 15 мкм интенсивность просветляющего эффекта повышается с увеличением содержания галогенидов таллия в образцах. Поэтому наибольший интерес представляют образцы с содержанием 5 мол. % ТII или 5 мол. %  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  в  $\text{AgBr}$ , поскольку в этих кристаллах наблюдается наибольший эффект просветления на длине волны 10,6 мкм.

5. Выявлены критерии оценки функциональных свойств выращиваемых кристаллов для изготовления фотонной структуры ИК-световодов, в частности для работы на длине волны 10,6 мкм: диэлектрическая проницаемость, спектральный диапазон пропускания, фотостойкость, механические свойства.

6. Твердые растворы галогенидов серебра способны демонстрировать конкурентные характеристики пропускания как в видимом диапазоне, инфракрасном спектре, так и в ТГц-диапазоне частот. В длинноволновой терагерцовой области от 800,0 до 6000,0 мкм величина коэффициента поглощения составляет не более  $0,1 \text{ см}^{-1}$  для кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , а для кристаллов систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  – от 0,1 до  $0,005 \text{ см}^{-1}$ . Использование сложного состава кристаллов на основе твердых растворов систем  $\text{AgNaI} - \text{TlNaI}$  позволяет сочетать в одном материале несколько функциональных свойств с технологичностью выращивания и оптической обработки. Негигроскопичность и пластичность, а для систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  и  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  – нетоксичность, открывают широкий спектр применений для этих материалов, в том числе для изготовления световодов для терагерцового диапазона длин волн.

## Задачи

### Задача № 1

Излучение длиной волны 10,6 мкм передается по однослойному кристаллу на основе твердого раствора  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  толщиной 10 мм. Спектр пропускания для кристаллов представлен на рис. 4.64. Показатель преломления кристалла равен  $n_f$ , окружающей среды  $n_{air}=1$ . Определите коэффициент затухания (собственные потери  $\alpha$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в данном кристалле, если френелевское отражение определяется по формуле:

$$R = \left( \frac{n_f - n_{air}}{n_f + n_{air}} \right)^2$$

№ варианта	Показатель преломления $n_f$
1	2,149
2	2,140
3	2,145
4	2,149
5	2,156
6	2,149
7	2,154
8	2,156
9	2,161
10	2,158
11	2,160
12	2,162

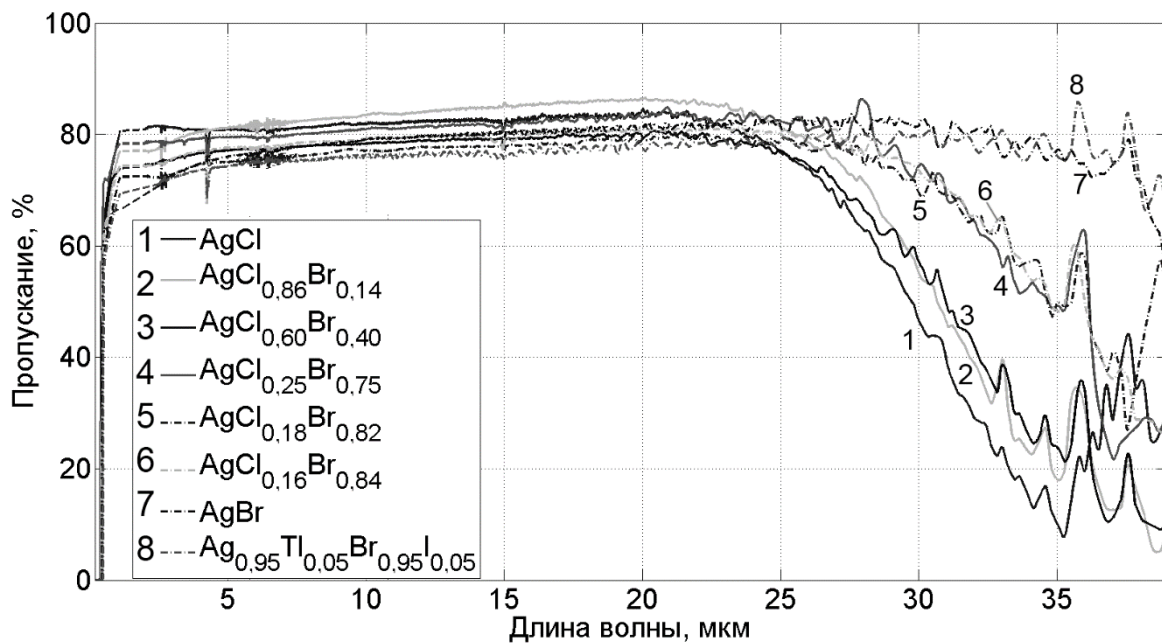
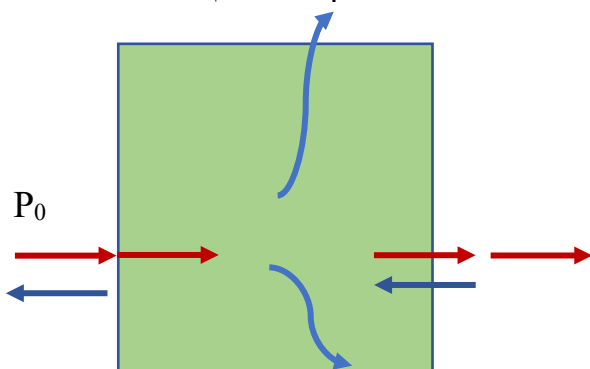


Рис. 4.64. Спектральное пропускание кристаллов системы AgCl-AgBr и  $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$

### Пример решения (для варианта №10)

1. В соответствии с вариантом задания, рисуем эскиз продольного сечения оптического кристалла, указывая известные параметры:

$\alpha$  = поглощение + рассеивание = ?



$P_0$  – входная мощность, 100 %;

$P_1$  – часть мощности  $P_0$  после прохождения первой границы раздела;

$P_2$  – часть мощности  $P_1$  после потерь на рассеяние и поглощение материала (затухания), дошедшая до второй границы раздела;

$P_3$  – часть мощности  $P_2$  после прохождения второй границы раздела.

2. Используя формулу для расчета френелевских потерь, вычисляем, какая доля мощности теряется на каждом торце волокна:



$$R = \left( \frac{n_f - n_{air}}{n_f + n_{air}} \right)^2 = \left( \frac{2,158 - 1}{2,158 + 1} \right)^2 = 0,1344.$$

3. Выражаем долю мощности, выходящей из кристалла, и далее находим выражение для собственных оптических потерь:

$$P_1 = P_0 (1-R),$$

$$P_2 = P_1 (1-A) = P_0 (1-R)(1-A),$$

$$P_3 = P_2 (1-R) = P_0 (1-A)(1-R)^2,$$

$$\Rightarrow A = 1 - \frac{P_3}{P_0(1-R)^2} \quad - \text{доля затухания}$$

4. Находим долю затухания излучения, подставляя в выведенное уравнение найденные данные:

- если рассматривать в долях, то  $P_0 = 1$ ;
- из графика находим  $P_3 = 0,747$  для длины волны  $\lambda = 10,6$  мкм;
- $R = 0,135$ ;

$$A = 1 - \frac{0,747}{1(1-0,1344)^2} = 0,003.$$

5. Находим абсолютное значение коэффициента затухания, подставляя найденное значение в уравнение

$$\alpha \left( \frac{\text{дБ}}{\text{м}} \right) = \frac{-10 \lg (1-A)}{L} = \frac{-10 \lg (1-0,003)}{0,01} = 1,3 \left( \frac{\text{дБ}}{\text{м}} \right).$$

6. Переводим значение  $\alpha \left( \frac{\text{дБ}}{\text{м}} \right)$  в  $\text{см}^{-1}$  по соотношению  $\alpha \left( \frac{\text{дБ}}{\text{м}} \right) = 434 \alpha (\text{см}^{-1})$ ,  $0,64 \left( \frac{\text{дБ}}{\text{м}} \right) = 0,003 \text{ см}^{-1}$ .

Ответ:  $\alpha = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

## Задача № 2

В интерферометре Майкельсона при повороте образца происходит изменение разности фаз падающих лучей, вследствие чего меняется интерференционная картина. Количество таких превращений  $m$  и угол поворота образца  $\theta$  связываются с показателем преломления  $n$  образца выражением (4.1). Определите коэффициент  $b$  и показатель преломления образца  $n$ , если известны длина волны падающего излучения  $\lambda=10,6$  мкм, толщина и угол образца  $\theta$  и количество изменений  $m$ .

Значения параметров для решения задачи №2

№ варианта	$m$	$d$ , мкм	$\theta$ , °
1	1	100	5
2	2	200	7,5
3	1	300	4
4	2	400	8
5	1	500	3
6	2	100	7,5
7	1	200	5
8	2	300	8
9	1	400	2
10	2	500	5

## Список библиографических ссылок к главе 4

1. Korsakov A. [et al.] Structure modeling and growing  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  crystals for infrared fiber optics // *Journal of Crystal Growth*. 2014. Vol. 386. P. 94-99.
2. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Врублевский Д.С., Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды: монография. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. 280 с.
3. Fendley J.J. Measurement of refractive index using a Michelson interferometer // *Phys. Educ.* 1982. Vol. 17. N 5. P. 209-211.
4. Padera F. Measuring absorptance (k) and refractive index (n) of thin films with the PerkinElmer Lambda 950/1050 High Performance UV–Vis/NIR // *Spectrometers Application note: UV/Vis Spectroscopy*, 2013. Shelton : PerkinElmer Inc. 14 p.
5. Rogers J.R., Hopler M.D. Conversion of group refractive index to phase refractive index // *J. Opt. Soc. Am. A*. 1988. Vol. 5, N 10. P.1595-1600.
6. Korsakov A. S., Vrublevsky D.S., Zhukova L.V. Measuring spectral transmission and refractive index of  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) at the wavelength of  $10.6 \mu\text{m}$  // *Opt. Mat.* 2015. Vol. 50. P. 204-207.
7. Dharma J. Simple method of measuring the band gap energy value of  $\text{TiO}_2$  in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer // *Spectrometers Application note: UV/Vis Spectroscopy*, 2012. Shelton : PerkinElmer Inc. 4 p.
8. Manifacier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. A simple method for the determination of the optical constants, n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1976. Vol. 9. P. 1002-1004.
9. Hassanien A.S., Akl A.A. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide  $\text{CdSSe}$  thin films // *Superlattices and Microstructures*. 2016. Vol. 89. P. 153-169.
10. Korsakov A.S. [et al.] Investigating the optical properties of polycrystalline  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and  $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$  for IR engineering // *Appl. Opt.* 2015. Vol. 54, N 26. P. 8004-8009.
11. Bunimovich D., Katzir A. Dielectric properties of silver halide and potassium halide crystals // *Appl. Opt.* 1993. Vol. 32, N 12. P. 2045-2048.

12. Ravindra N., Ganapathy P., Choi J. Energy gap – refractive index relations in semiconductors // *Infrared Physics & Technology*. 2007. Vol. 50, N 1. P. 21-29.
13. Moss T. Relations between the refractive index and energy gap of semiconductors // *Physica Status Solidi B*. 1985. Vol. 131, N 2. P. 415-427.
14. Reddy R., Anjaneyulu S., Viswanath R. Optical and electronic properties of compound semiconductors // *Infrared Physics*. 1992. Vol. 33, N 5. P. 385-388.
15. Reddy R., Ahammed Y. A study on the Moss relation // *Infrared Physics & Technology*. 1995. Vol. 36, N 5. P. 825-830.
16. Herve P., Vandamme L. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors // *Infrared Physics & Technology*. 1994. Vol. 35, N 4. P. 609-615.
17. Anani M. [et al.] Model for calculating the refractive index of a III-IV semiconductor // *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 41, N 4. P. 570-575.
18. Kumar V., Singh J. Model for calculating the refractive index of different materials // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2010. Vol. 48. P. 571-574.
19. Tripathy S. Refractive indices of semiconductors from energy gaps // *Optical Materials*. 2015. Vol. 46, P. 240-246.
20. Dionne G., Woolley J.C. Optical properties of some  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  alloys determined from infrared plasma reflectivity // *Physical Review. B*. 1972. Vol. 6. P. 3898-3913.
21. Gopal V. Energy gap-refractive index interrelation // *Infrared Phys.* 1982. Vol. 22, N 5. P. 255-257.
22. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание. М. : Наука, 1965. 335 с.
23. Korsakov A. [et al.] IR spectroscopic determination of the refractive index of  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) crystals // *Optics and Laser Technology*. 2017. Vol. 93. P. 18-23
24. Manifacier J.C. [et al.] Optical and electrical properties of  $\text{SnO}_2$  thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure // *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 41, N 2. P. 127-135.
25. Борн М., Вольф Э. Основы оптики / Изд. 2-е. Перевод с английского. М. : Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1973. 713 с.

26. Fleming J. W. Dispersion in  $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$  glasses // Appl. Opt. 1984. Vol. 23, N 24. P. 4486-4493.
27. Korsakov A., [et al.] Antireflective coating for  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  and  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  solid solution crystals // Optical Materials. 2016. Vol. 62. P. 534-537.
28. Deinega A., [et al.] Minimizing light reflection from dielectric textured surfaces // Journal of the Optical Society of America A. 2011. Vol. 28, N 5. P. 770-777.
29. Tribe W. Hidden object detection: security applications of terahertz technology // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5354. P.168-176.
30. Cook D.J., [et al.] Through container terahertz sensing: applications of explosive screening // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5354. P. 55-62.
31. Oliveira F., [et al.] Analysis of terahertz spectral images of explosives and bio-agents using trained neural networks // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5411. P. 45-50.
32. Federici J.F., [et al.] Terahertz imaging and sensing for security applications – explosives, weapons and drugs // Semicond. Sci., Technol. 2005. Vol. 20. P. S266-S280.
33. Linden K.J., [et al.] Terahertz laser based standoff imaging system // IEEE Computer Society, Proc. 34th Appl. Imagery Recognition Workshop (AIPR 2005). 2005. P. 7-14.
34. Skvortsov L. A. Standoff detection of hidden explosives, cold weapons and firearms using the methods of pulsed terahertz spectroscopy and active formation of spectral images (Review) // Journal of Applied Spectroscopy. 2014. Vol. 81, N 5. P. 725-749.
35. Hintzsche H., Stopper H. Effects of terahertz radiation on biological systems // J. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2012. Vol. 42, N 22. P. 2408-2434.
36. Ashish P. Terahertz technology and its applications // Drug Invention Today. 2013. Vol. 5. P. 157-163.
37. Zhang X.C., Xu J. Introduction to THz Wave Photonics. Boston: Springer, 2010. 246 p.
38. Zhukova L.V., [et al.] Domestic developments of IR optical materials based on solid solutions of silver halogenides and monovalent thallium // Optic and Spectroscopy. 2018. Vol. 125, N 6. P. 933-943.

39. Салимгареев Д.Д. Оптические свойства и применение кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ : дис. ...кандидата техн. наук: 01.04.05. Екатеринбург, 2018. 155 с.
40. Международная научная конференция-школа Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение (15-18 сент. 2020 г.): материалы / Мордовский государственный университет. Саранск: издательство Мордовского университета, 2020.
41. International conference laser optics 2020, ICLO 2020 (2-6 Nov. 2020): proceedings. IEEE, 2020.
42. Корсаков А. С. Структура фотонно–кристаллических световодов на базе модифицированных галогенидсеребряных кристаллов и исследование их функциональных свойств: дис. ...доктора техн. наук: 01.04.05. Екатеринбург, 2017. 446 с.
43. ГОСТ 25.602-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М. : Издательство стандартов, 1980. 16 с.
44. ГОСТ 24452-80. Бетоны. Методы определения призмной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона. М. : Издательство стандартов, 2005. 13 с.
45. ГОСТ Р ИСО 4545-1-2015. Материалы металлические. Определение твердости по Кнупу. Часть 1. Метод испытания. М. : Стандартинформ, 2015. 15 с.

## Выводы

Данная книга призвана уменьшить дефицит в учебно-методических материалах, посвященных инфракрасным и терагерцовым кристаллам и востребована для подготовки специалистов в области бурно развивающихся терагерцовых технологий.

В книге приведены учебные материалы в области создания и изучения терагерцовых материалов, работающих также и в инфракрасной области спектра, которые опираются на современное состояние соответствующих научных исследований. Подробно рассмотрены существующие и перспективные источники, приемники, передатчики, работающие в терагерцовом диапазоне длин волн. Большое внимание уделено отечественным разработкам нового класса кристаллических оптических материалов на основе галлогенидов металлов. На основании теоретических и экспериментальных исследований авторами учебника разработан новый класс нанодфектных монокристаллов и кристаллической керамики на основе твердых растворов систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , которые являются квазибинарным сечением разреза  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$  концентрационного тетраэдра  $\text{Ag} - \text{Tl} - \text{Br} - \text{I}$ , а также монокристаллов твердых растворов квазибинарной системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ .

Представлены сведения о фундаментальных исследованиях по выявлению в температурном интервале от 298 до 723 К при давлении 1 атм гомогенных и гетерогенных областей существования твердых растворов на диаграммах плавкости новых систем  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Показаны низкотемпературные (298 К) области существования твердых растворов на диаграммах плавкости этих систем, согласно которым, кроме выращивания монокристаллов на основе гомогенных областей, получают высокопрозрачную без окон поглощения в диапазоне от 0,46 до 60,0 мкм оптическую гетерофазную керамику на основе двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, отвечающих составам гомогенных и гетерогенных областей.

Отмечены экологически чистые, энерго- и ресурсосберегающие технологии, включающие производство высокочистого сырья для синтеза монокристаллов и кристаллической керамики, изготовление на их основе оптических изделий методом горячего прессования — окон,

линз, пленок, гетерогенных слоев, а методом экструзии – световодов для среднего инфракрасного диапазона.

Показано, что твердые растворы галогенидов серебра способны демонстрировать конкурентные характеристики пропускания как в видимом диапазоне от 0,46 мкм и далее, инфракрасном спектре до 60 мкм, так и в ТГц-диапазоне частот. В длинноволновой терагерцовой области от 800,0 до 6000,0 мкм величина коэффициента поглощения составляет от 0,1 до 0,005 см<sup>-1</sup>. Использование сложного состава кристаллов на основе твердых растворов систем AgI – TlI позволяет сочетать в одном материале несколько функциональных свойств с технологичностью выращивания и оптической обработки. Неигроскопичность и пластичность, а для систем AgBr – AgI и AgCl – AgBr – нетоксичность, открывают широкий спектр применений для этих материалов, в том числе для изготовления световодов для терагерцового диапазона длин волн. Созданные композитные кристаллические структуры, обладающие мировой новизной и технологичностью изготовления, объединяют функциональные свойства такие, как высокая прозрачность в широком оптическом диапазоне: терагерцовом, миллиметровом, инфракрасном и видимом, пластичность, неигроскопичность, фото- и радиационную стойкость, что делает их востребованными для ТГц-оптики, фотоники, оптоэлектроники, лазерной физики и медицины, ИК волоконной оптики.



### Лабораторная работа

#### Получение высокочистого хлорида серебра $\text{AgCl}(\text{т})$ и бромида серебра $\text{AgBr}(\text{т})$ методом ТЗКС

Для решения первой и основной технологической стадии производства кристаллов КРС в УрФУ разработан принципиально новый базовый способ синтеза как для индивидуальных галогенидов металлов, так и для твердых растворов на их основе, названный термозонной кристаллизацией-синтезом (ТЗКС). Способ ТЗКС впервые был применен для галогенидов одновалентного таллия, а затем распространен на галогениды серебра, фториды редкоземельных элементов, галогениды меди (I) и другие материалы. Преимущества ТЗКС заключаются в его экологичности, высокой эффективности, кроме того метод является ресурсосберегающим и практически безотходным, так как в процессе ТЗКС перекристаллизовывается до 97–98 % загружаемого сырья.

Новый способ позволяет получать сверхвысокочистые галогениды металлов типа  $\text{MX}$  ( $\text{M} - \text{Ag, Tl, Cu}$  и др.,  $\text{X} - \text{Cl, Br, J}$ ) и их твердые растворы с содержанием основных веществ до 99,9999 мас. %, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, включая оптические и радиационные свойства.

Для каждого получаемого состава твердого раствора существует несколько вариантов ТЗКС – варьируется вид исходного сырья, состав реакционной среды, температурные режимы растворения исходного вещества и кристаллизации конечного продукта. Для этого нужны количественные данные по растворимости и кристаллизации галогенидов серебра и таллия (I) при различных температурах в растворах галогенводородных кислот.

#### *Цель работы*

Цель работы заключается в ознакомлении с методом ТЗКС и технологическим оборудованием проведения синтеза шихты, пригодной для выращивания оптических кристаллов на основе галогенидов серебра; проведении теоретических исследований, используемых в гетерогенных системах типа «твердое тело – жидкость»; использовании дискретно-структурной модели (LS-Mod) не менее, чем с тремя уровнями дискретности: макро-, микро- и субмикроуровнями.

## Сущность метода

Процесс растворения малорастворимых галогенидов металлов (типа AgГ, TlГ, CuГ и т.д.) относится к числу простых гетерогенных реакций, лимитирующей стадией которых является диффузия растворимого вещества в объем растворителя, проходящая в соответствии с кинетическим уравнением

$$\omega = \frac{dC}{d\tau} = k \frac{S}{V} (C_h - C)$$

где  $\omega$  – скорость растворения, моль/л·ч;  $k$  – константа скорости, л·ч<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>;  $S$  – площадь поверхность образца, см<sup>2</sup>;  $V$  – объем растворителя, л;  $C_h$  – концентрация насыщенного раствора, моль/л;  $C$  – концентрация ко времени ( $\tau$ , ч), моль/л.

Основой способа ТЗКС является подбор состава реакционной смеси, обеспечивающей достаточную растворимость MeГ и соответствующую организацию процесса. Для организации процесса синтеза и очистки малорастворимых MeГ необходима информация по кристаллизации из водных сред. Часто процесс кристаллизации характеризуют коэффициенты пересыщения ( $\gamma = C_h/C_p$ ), которые можно вычислить, воспользовавшись уравнением, описывающим зависимость растворимости от температуры

$$\frac{d \ln \text{ПР}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Для индивидуальных галогенидов металлов коэффициенты пересыщения можно рассчитать по значениям произведения активностей:

$$\text{ПР} = [a_{\text{Me}^+}][a_{\text{Г}^-}] = C_{\text{H}}^2 C_{\pm}^2$$

В случае твердых растворов пересыщение следует оценивать не отношением  $C_h/C_p$ , а отношением констант растворимости. На примере твердых растворов AgCl – AgBr коэффициент пересыщения рассчитывается по уравнению:

$$\lg \frac{K_{a,T_H}}{K_{a,T_P}} = \frac{(a_{\text{Ag}^+}^{N_1} a_{\text{Cl}^-}^{N_2})_{T_H}}{(a_{\text{Ag}^+}^{N_1} a_{\text{Cl}^-}^{N_2})_{T_P}} = \exp \left[ \frac{\Delta H (T_H - T_P)}{RT_H T_P} \right]$$

где  $K_{a,T_H}$  и  $K_{a,T_P}$  – константы растворимости  $K_a$  при температурах насыщения  $T_H$  и равновесной  $T_P$  соответственно;  $a_{\text{Ag}^+}$ ,  $a_{\text{Cl}^-}$ ,  $a_{\text{Br}^-}$  – активности ионов в жидкой фазе в насыщенном растворе при растворении твердого раствора AgCl – AgBr;  $f_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности, рассчитанный по уравнению Дебая–Хюккеля;  $N_1$  и  $N_2$  – мольные доли в твердом растворе AgCl и AgBr соответственно;  $\Delta H$  – теплота процесса растворения.

## Методика и аппаратура

Для ведения процесса ТЗКС сконструированы и изготовлены на Пышминском опытном заводе «Гиредмет» (АО «Уралредмет») два вида установок: производительностью 20 кг – КБ-1100 (рис. П1.1) и КБ-989 производительностью 5–6 кг (рис. П1.2).

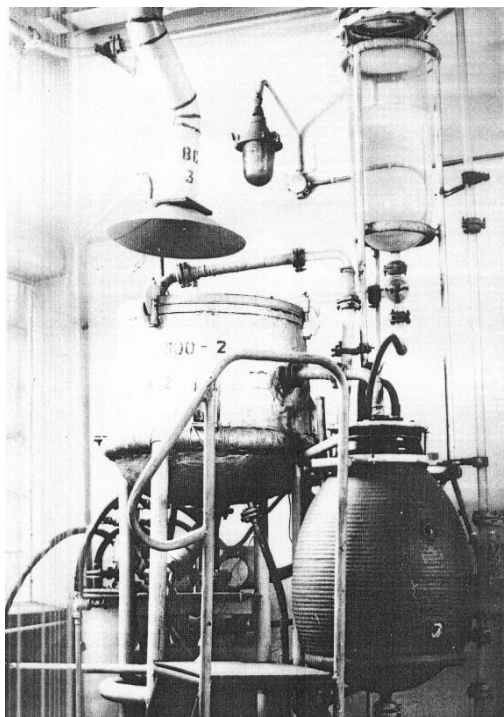


Рис. П1.1. Установка КБ-1100



Рис. П1.2. Промышленная установка для процесса ТЗКС производительностью 5–10 кг

В установке КБ-1100 зоны насыщения, транспорта и кристаллизации разделены в отдельных реакторах, а КБ-989 представляет собой стеклянный реактор с обогреваемой нижней частью, куда помещается исходное сырье. В реактор заливается раствор, являющийся средой как для растворения исходного сырья, так и кристаллизации конечного продукта. В раствор погружают также холодильник и поддон. После насыщения раствора включают холодильник и конечный продукт собирают в поддон.

Таким образом, в объеме реактора создаются зоны с разными пересыщениями и температурами (рис. П1.2): зона растворения (насыщения) исходного сырья; зона выделения (транспорта) конечного продукта; зона сбора (кристаллизации) конечного продукта.

В установках осуществляется непрерывность перекристаллизации малорастворимых веществ из водных сред с требуемой производительностью. Процесс ведется до растворения на 95–98 % от веса загруженного исходного сырья при весовом отношении Т:Ж=1:(6–8).

Такое соотношение фаз подобрано экспериментальным путем исходя из количества получаемого чистого продукта (5–6 кг в КБ-989) и содержания примесей в исходном сырье  $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4}$  %. При таких условиях достигается степень очистки сырья за один цикл ТЗКС на 2–3 порядка и более.

Для получения шихты методом ТЗКС исходным сырьем может быть металл (Тl, Ag и т.д.) либо галогениды металлов (ТlСl, ТlBr, AgСl, AgBr и т.д.), а средой в первом случае смесь кислот – азотной, соляной и бромистоводородной; во втором и третьем – соляной и бромистоводородной.

Таким образом, операции получения однофазных твердых растворов КРС-13, КРС-5, КРС-6 и их очистка совмещены. Кроме того, разложение галогенидов металлов отсутствует по сравнению с таковым при очистке из расплава, а технология является эффективной и практически безотходной. Выход сырья повышен в 3–5 раз. Причем потери в виде остатка исходного сырья без переработки вновь возвращаются на процесс ТЗКС, а промывды расходуются на приготовление среды в установках КБ-1100 или КБ-989, т.е. процесс очистки – синтеза сырья является замкнутым и сокращен по сравнению с существующим в 12–15 раз по технологическому времени.

Порядок и описание технологических операций на промышленных установках КБ-1100 и КБ-989 приведены в рабочей инструкции «Получение поли- и монокристаллов галогенидов серебра, меди (I), таллия (I) и их твердых изоморфных смесей» от 17.02.99 г.

### ***Получение высокочистого хлорида $AgCl(m)$ методом ТЗКС серебра***

В качестве среды для синтеза и очистки индивидуальных галогенидов металлов и их твердых изоморфных смесей используют галогеноводородные кислоты (НСl, НBr, HI) квалификации «осч» и «чда». Для теоретического определения параметров растворимости галогенидов металлов (металл – Ag, Тl, Cu и др., галоген – Cl, Br, I) в водных растворах галогеноводородных кислот при различных температурах в термодинамических расчетах равновесных составов фаз в многокомпонентных гетерогенных системах типа «твердое вещество – жидкость»

можно воспользоваться учебником. Руководствуясь пособием следует построить дискретно-структурную модель этих гетерогенных систем, определить кинематические модели массообменных процессов между фазами и химические превращения внутри фаз. Далее составляются балансовые уравнения, приводится сравнительный анализ между теоретическими и опытными значениями концентраций фазовых компонентов в жидких фазах (твердые фазы в этих системах представляют собой чистые вещества).

По завершении теоретических исследований определяется состав реакционной среды для перекристаллизации галогенидов металлов и соответствующие температурные режимы. При этом необходимо учитывать, что для получения высокочистых веществ способом ТЗКС концентрация пересыщения относительно равновесной должна составлять  $C_H - C_P = \Delta C \sim 1,0\text{--}1,5 \text{ кг/м}^3$  при  $T_H - T_P = \Delta T \sim 0\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Методика проведения процесса ТЗКС на лабораторной установке (рис. П1.3) приведена ниже.

В стакан-кристаллизатор (рис. П1.3) объемом 4 л требуется поместить 500–600 г  $\text{AgCl}$ , залить 2,8 л 6,0 М  $\text{HCl}$  (осч) и нагреть до температуры  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем раствор перемешать, дать осадку осесть и опустить в стакан фторпластовый поддон. В верхнюю часть стакана поместить холодильник (на 2–3 см ниже уровня растворителя) и провести процесс перекристаллизации (очистки) до растворения исходных солей  $\text{AgI}$  на 96–97 % (примерно 20–30 г). Дополнительно при проведении процесса ТЗКС при необходимости можно стряхивать кристаллы с холодильника в поддон.



Рис. П1.3. Лабораторная установка для процесса ТЗКС

По окончании процесса следует отключить установку (начиная с нагревательной части, в качестве которой может использоваться водяная баня, плитку и пр.), охладить стакан не менее, чем до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , перекрыть воду в холодильнике, снять стакан с нагревателя. Затем холодильник помещают в фарфоровую чашу объемом 2 л, чтобы смыть соли дистиллированной водой. После чего холодильник перемещается в другую емкость (чашу). Далее требуется осторожно и медленно из стакана выгрузить фторпластовый поддон, поместить его в фарфоровую чашу, в которую смывали соли с холодильника, переложить соли в чашу и промыть 2–3 раза декантацией (дистиллированной водой).

После промывки дистиллированной водой соли  $\text{AgCl}$  отсасывают через фильтр «белая лента» на воронке Бюхнера, промывают 2 %-ной  $\text{HCl}$  (осч) 2–3 раза, затем этиловым спиртом и сушат в фарфоровой чашке при  $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (фильтр легко отделяется от солей). Полученные сухие соли хлорида серебра помещают в стеклянную емкость с притертой пробкой. Для получения твердых растворов галогенидов серебра заданного состава рассчитывают количество бромистоводородной либо иодистоводородной кислот, которые необходимо ввести в 6 М раствор  $\text{HCl}$ .

### Лабораторная работа Определение диапазона пропускания кристаллов спектроскопическим методом

Спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-спектроскопия) является одним из методов оптической спектроскопии и отличается от классического метода отсутствием диспергирующего элемента и характеризуется наличием интерферометра с последующей обработкой интерференционного сигнала используя Фурье-преобразование. Спектр получается в два этапа: сначала записывается интерферограмма исследуемого излучения, затем спектр рассчитывается с помощью Фурье-преобразования (разделение сигнала на частоты и амплитуды, то есть обратимый переход от временного пространства в частотное пространство).

1880 г. считается отправной точкой Фурье-спектроскопии, именно в этот год Майкельсон изобрел свой интерферометр. Однако, из-за отсутствия электронных детекторов излучения и ЭВМ Майкельсон не смог значительно развить Фурье-спектроскопию.

#### Цель работы

Цель данной работы – познакомиться с принципом работы ИК-Фурье-спектрометра (*FTIR*), с его конструкцией и техническим оснащением. В ходе лабораторных работ необходимо освоить технику изготовления поликристаллических пластинок на основе галогенидов серебра и метордику определения диапазона пропускания различных образцов.

#### Методика и аппаратура

*Shimadzu IRPrestige-21* (рис. П2.1) – новый высокочувствительный ИК-Фурье-спектрометр. Он разработан для решения широкого спектра исследовательских и прикладных задач. Керамический источник излучения высокой яркости, позолоченные зеркала и термостабилизированный детектор *DLATGS* обеспечивают высокую чувствительность прибора.

Благодаря запатентованным системам поддержки гибких интерфейсов и оптимального динамического выравнивания обеспечивается стабильность и воспроизводимость результатов измерений. Переключение рабочих зон инфракрасного излучения, из ближней в дальнюю инфракрасную область спектра и обратно, осуществляется заменой

светоделителей с программным распознаванием и автоматическим переключением источников и детекторов излучения. Интерферометр поставляется совместно с программой *IRsolution*, которая включает в себя функции настройки устройства, сбора и обработки данных, количественного анализа, функции создание собственных библиотек спектров соединений и спользования стандартных библиотек спектров.



Рис. П2.1. ИК-Фурье-спектрометр *IRPrestige-21* (Shimadzu)

#### Технические характеристики

Интерферометр	Типа Майкельсона с углом падения 30°, электромагнитным приводом и динамической юстировкой; герметизированный (с индикацией влажности)
Оптическая система	Однолучевая
Светоделитель	Пластина KBr с германиевым покрытием для MIR (стандарт) Пластина CsI с германиевым покрытием для MIR и FIR (доп.) Пластина CaF <sub>2</sub> с кремниевым покрытием для NIR (доп.)
Детектор	Термостабилизированный DLATGS для MIR и FIR (стандарт) МСТ (HgCdTe), охлаждаемый жидким азотом, для MIR (доп.) InGaAs для NIR (доп.)
Спектральный диапазон	7800–350 см <sup>-1</sup> (стандарт), 12500–240 см <sup>-1</sup> (доп.)
Разрешение	0,5; 1; 2; 4; 8; 16 см <sup>-1</sup> для MIR и FIR 2; 4; 8; 16 см <sup>-1</sup> для NIR



Источник излучения	Керамический для MIR и FIR (стандарт) Галогенная лампа для MIR (доп.)
Скорость перемещения зеркала	3-х ступенчатая: 2,8 мм/сек.; 5 мм/сек.; 9 мм/сек.
Соотношение сигнал/шум	$> 40\,000 : 1$ ( $4\text{ см}^{-1}$ , 1 мин., $2100\text{ см}^{-1}$ , P – P)
Размеры кюветного отделения	200 x 230 x 170 мм
Размеры прибора	600 x 680 x 290 мм
Вес	54 кг

Помимо обычного набора жидких кювет и набора для изготовления таблеток, существует возможность использования специализированных приставок для расширения аналитические возможности спектрометра.

1. Приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Приставки НПВО позволяют анализировать жидкие и твердые образцы, пленки, резины без специальной подготовки образца.

2. Приставки зеркального отражения для анализа тонких пленок на металле или резине.

3. Приставки диффузного отражения для анализа порошков.

4. Устройства автоматической смены образцов для регистрации спектров пропускания (18 образцов) или диффузного отражения (24 образца).

5. Многоходовые (до 20 м) газовые кюветы, в том числе прогреваемые и коррозионностойкие, позволяющие определять примеси на уровне 1 ppm.

6. Приставка для измерения пропускания микрообразцов (около 200 мкм).

Образцы для проведения лабораторной работы изготавливаются из кристаллов с содержанием катионных примесей не больше  $10^{-5}$  мас. % и подвергаются горячему прессованию.

### **Выполнение работы**

В ходе проведения лабораторной работы необходимо выполнить следующие задания:

- изучить принцип работы ИК-спектрометра;
- ознакомиться с устройством, техническими характеристиками и порядком работы Фурье-спектрометра *IRPrestige-21 (Shimadzu)*;

- подготовить поликристаллические пластинки для снятия спектров пропускания;
- снять спектры пропускания ранее изготовленных образцов и определить их спектральный диапазон прозрачности в мкм.

### **Оформление отчета**

В отчете о проведенной работе следует подробно описать методику изготовления поликристаллической пластинки, привести спектры пропускания опытных образцов и определить их диапазон пропускания.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица ПЗ.1

Состав образцов (в мол. %) для ДТА

№ Образца	AgBr – TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>		AgBr – TlI	
	AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>	AgBr	TlI
1	100,0	0,0	100	0
2	98,8	1,2	99,43	0,57
3	97,0	3,0	97,1	2,9
4	93,4	6,6	94,08	5,92
5	90,2	9,8	90,87	9,13
6	86,6	13,4	88,1	11,9
7	83,2	16,8	83,81	16,19
8	79,4	20,6	80,34	19,66
9	75,3	24,7	76,29	23,71
10	71,2	28,8	72,48	27,52
11	69,4	30,6	67,91	32,09
12	67,6	32,4	63,62	36,38
13	66,8	33,2	59,75	40,25
14	65,8	34,2	53,98	46,02
15	64,0	36,0	47,13	52,87
16	62,1	37,9	41,82	58,18
17	60,2	39,8	36,78	63,22
18	58,3	41,7	30,54	69,46
19	57,2	42,8	25,24	74,76
20	57,0	43,0	16,66	83,34
21	52,2	47,8	8,94	91,06
22	46,9	53,1	0	100
23	41,3	58,7	—	—
24	35,2	64,8	—	—
25	29,4	70,6	—	—
26	26,4	73,6	—	—
27	22,5	77,5	—	—
28	15,3	84,7	—	—
29	7,9	92,1	—	—
30	3,2	96,8	—	—
31	0,0	100,0	—	—

Таблица ПЗ.2

## Температурные эффекты нагрева и охлаждения системы AgBr – TII

Состав мол. %		Температурные эффекты нагрева °С				Температурные эффекты охлаждения °С			
AgBr	TII	№1	№2	№3	№4	№1	№2	№3	№4
100	0	420	—	—	—	419,4	—	—	—
99,43	0,57	216,3	403,3	—	—	409,9	183,5	—	—
97,1	2,9	208,7	387,4	—	—	398,2	203,8	—	—
94,08	5,92	199,8	341,5	—	—	371,2	174,9	—	—
90,87	9,13	195,6	314,9	—	—	350,5	190,3	—	—
88,1	11,9	189,1	319,1	—	—	377	183,6	—	—
83,81	16,19	177,6	276,5	—	—	295	178,9	—	—
80,34	19,66	168,9	279,1	—	—	260,9	173,4	—	—
76,29	23,71	128,4	162,5	156,1	—	227	178,4	157,4	120,3
72,48	27,52	126,6	157	151,8	—	189	167	158,5	114
67,91	32,09	128,1	157,3	166,7	200,1	176,1	175,5	160,1	118
63,62	36,38	127,0	155,4	198,2	209	181,9	164,3	161,2	118,6
59,75	40,25	127,8	154,8	225	—	183,5	160,5	118	—
53,98	46,02	129,6	164	211	226	228,7	163	117,9	—
47,13	52,87	137,3	165,6	234	—	226	167,6	122,5	—
41,82	58,18	141	167,7	250,3	—	243,2	230,3	168,2	124,9
36,78	63,22	140,9	168,6	266	—	257	241	170,3	126,7
30,54	69,46	280,3	294	—	—	287,9	270,6	—	—
25,24	74,76	293,3	—	—	—	308,4	263,6	—	—
16,66	83,34	304,9	357	—	—	358,8	276	—	—
8,94	91,06	313,2	383,4	—	—	395,8	302,4	—	—
0	100	174,9	441,3	—	—	438,4	145,6	—	—

## Температурные эффекты в системе AgBr – ТII

Состав мол. %		Нагрев, Т, °С										Охлаждение, Т, °С		
AgBr	ТII	Ликвидус нагр.		Солидус			Полиморфный переход №1			Полиморфный переход №2			Ликви- дус <sub>охл.</sub>	Отклоне- ние ликви- дус <sub>охл.</sub> от ликви- дус <sub>нагр.</sub>
		max	max- Δ	max	max- Δ	min	max	max- Δ	min	max	max- Δ	min		
100	0	Поправочный коэффициент (Δ) = 8 <sup>0</sup> С										419		
99,43	0,57	419	411	222	214	214	—	—	—	—	—	—	409,9	— 1,1
97,1	2,9	412	404	218	210	210	—	—	—	—	—	—	398,2	— 4,8
94,08	5,92	390	380	215	207	200	—	—	—	—	—	—	371,2	— 8,8
90,87	9,13	355	347	213,5	205,5	195,5	—	—	—	—	—	—	350,5	3,5
88,1	11,9	340	332	210,5	202,5	183,5	—	—	—	—	—	—	377	37
83,81	16,19	292	286	203	195	173	—	—	—	—	—	—	295	9
80,34	19,66	256	248	198	190	168	—	—	—	—	—	—	260,9	12,9
76,29	23,71	197	191	162,5	156,5	156,5	—	—	—	133,5	127,5	127,5	227	36
72,48	27,52	193	187	162,5	156,5	156,5	—	—	—	134	128	128	189	2
67,91	32,09	208,5	202,5	182,3	176,3	—	166	160	157	133,5	127,5	127,5	176,1	— 25,9
63,62	36,38	220,5	214,5	165,5	159,5	157	—	—	—	133,5	127,5	127,5	181,9	— 32,6
59,75	40,25	237,5	231,5	170,7	164,7	156	—	—	—	136	130	128	183,5	— 48
53,98	46,02	250,5	244,5	173	167	164	—	—	—	138	132	130	228,7	— 15,8
47,13	52,87	262	256	172	166	165,5	—	—	—	143	137	137	226	— 30
41,82	58,18	285,5	279,5	278	272	250	176,5	170,5	168	148	142	140	243,2	— 36,3
36,78	63,22	288,5	282,5	286	280	270	175	169	169	147,5	141,5	141	257	— 25,5
30,54	69,46	312	306	296	290	280	—	—	—	—	—	—	287,9	— 18,1
25,24	74,76	332	326	309	303	293	—	—	—	—	—	—	308,4	— 17,6
16,66	83,34	369	363	315	309	304	—	—	—	—	—	—	358,8	— 4,2
8,94	91,06	408	402	321,5	315,5	313,5	—	—	—	—	—	—	395,8	— 2,2
0	100	Поправочный коэффициент (Δ) = 6 °С										438,4		

Таблица ПЗ.4

Температурные эффекты для кристаллов системы AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>:

max – температура, снятая при максимуме эффекта; max –Δ – температура эффекта с учетом введения поправки; min – температура эффекта, полученная методом двух касательных

Состав, мол. %		Температурные эффекты, снятые с ДТА при нагреве											
		Эффект №1			Эффект №2			Эффект №3			Эффект №4		
AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>	max	max – Δ	min	max	max – Δ	min	max	max – Δ	min	max	max – Δ	min
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Поправочный коэффициент (Δ), вносимый от AgBr, равный 8 °С													
100,0	0,0	430,0	422,0	422,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
98,8	1,2	232,6	224,6	223,3	427,7	419,7	396,8	–	–	–	–	–	–
97,0	3,0	232,8	224,8	224,9	415,4	407,4	–	–	–	–	–	–	–
93,4	6,6	231,8	223,8	220,3	393,5	385,5	350,4	–	–	–	–	–	–
90,2	9,8	228,4	220,4	214,0	375,6	367,6	350,8	–	–	–	–	–	–
86,6	13,4	227,1	219,1	207,5	347,2	339,2	–	–	–	–	–	–	–
83,2	16,8	224,4	216,4	202,2	325,3	317,3	–	–	–	–	–	–	–
79,4	20,6	221,2	213,2	197,0	295,0	287,0	–	–	–	–	–	–	–
75,3	24,7	218,4	210,4	193,4	269,5	261,5	–	–	–	–	–	–	–
71,2	28,8	219,8	211,8	188,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Поправочный коэффициент (Δ), вносимый от кристаллов твердого раствора TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub> , равный 6,5 °С													
69,4	30,6	167,9	161,4	164,4	193,2	186,7	197,637	230,4	223,9	–	–	–	–
67,6	32,4	137,3	130,8	132,3	168,5	162,0	162,482	190,3	183,8	219,66	–	–	–

## Окончание таблицы ПЗ.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
66,8	33,2	135,7	129,2	130,3	167,0	160,5	161,1	215,2	208,7	186,8	—	—	—
65,8	34,2	135,0	128,5	127,9	166,5	160,0	159,7	212,9	206,4	184,91	—	—	—
64,0	36,0	138,1	131,6	135,0	167,8	161,3	163,7	211,9	205,4	186,345	—	—	—
62,1	37,9	135,7	129,2	106,7	161,6	155,1	159,0	200,3	193,8	162,3	240,0	233,5	—
60,2	39,8	137,4	130,9	132,4	167,8	161,3	—	199,4	192,9	—	246,3	239,8	—
58,3	41,7	137,4	130,9	130,3	166,9	160,4	—	194,9	188,4	—	256,8	250,3	—
57,2	42,8	138,4	131,9	132,5	175,1	168,6	164,3	193,3	186,8	181,5	264,3	257,8	—
57,0	43,0	135,8	129,3	127,8	177,6	171,1	—	263,8	257,3	—	—	—	—
52,2	47,8	140,4	133,9	133,0	176,8	170,3	163,5	279,5	273,0	250,0	—	—	—
46,9	53,1	135,6	129,1	129,2	171,7	165,2	162,1	284,4	277,9	254,1	—	—	—
41,3	58,7	137,7	131,2	130,2	174,9	168,4	167,2	276,3	269,8	248,2	—	—	—
35,2	64,8	145,3	138,8	136,0	177,3	170,8	169,9	275,2	268,7	263,3	324,3	317,8	—
29,4	70,6	146,4	139,9	140,2	174,5	168,0	169,3	276,1	269,6	265,8	342,2	335,7	335,5
26,4	73,6	142,5	136,0	137,3	174,9	168,4	168,4	282,3	275,8	270,2	356,0	349,5	345,4
22,5	77,5	293,9	287,4	279,7	375,1	368,6	—	—	—	—	—	—	—
15,3	84,7	297,0	290,5	285,3	381,5	375,0	353,2	—	—	—	—	—	—
7,9	92,1	299,8	293,3	291,4	400,7	394,2	365,7	—	—	—	—	—	—
3,2	96,8	306,0	299,5	299,6	418,9	412,4	—	—	—	—	—	—	—
0,0	100,0	418,5	412,0	412,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица ПЗ.5

Сравнение температурных эффектов для кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  при нагреве и охлаждении образцов

Состав, мол. %		Температурные эффекты для системы AgBr – TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>											
		Эффект №1			Эффект №2			Эффект №3			Эффект №4		
AgBr	TlBr <sub>0,46</sub> I <sub>0,54</sub>	Нагрев	Охлаждение	Расхождение между пиками нагрева и охлаждения	Нагрев	Охлаждение	Расхождение между пиками нагрева и охлаждения	Нагрев	Охлаждение	Расхождение между пиками нагрева и охлаждения	Нагрев	Охлаждение	Расхождение между пиками нагрева и охлаждения
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
100,0	0,0	422,0	420,5	-1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
98,8	1,2	419,7	415,0	-4,7	224,6	207,5	-17,1	-	-	-	-	-	-
97,0	3,0	407,4	401,3	-6,1	224,8	201,6	-23,2	-	-	-	-	-	-
93,4	6,6	385,5	376,8	-8,7	223,8	207,1	-16,7	-	-	-	-	-	-
90,2	9,8	367,6	358,4	-9,2	220,4	201,9	-18,5	-	-	-	-	-	-
86,6	13,4	339,2	332,0	-7,2	219,1	200,2	-18,9	-	-	-	-	-	-
83,2	16,8	317,3	305,6	-11,7	216,4	192,5	-23,9	-	-	-	-	-	-
79,4	20,6	287,0	277,1	-9,9	213,2	193,6	-19,6	-	-	-	-	-	-
75,3	24,7	261,5	246,4	-15,1	210,4	191,5	-18,9	-	-	-	-	-	-
71,2	28,8	-	211,0	-	211,8	189,7	-22,1	-	-	-	-	-	-



Окончание таблицы ПЗ.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
69,4	30,6	223,9	197,6	-26,3	186,7	189,2	2,5	161,4	-	-	-	-	-
67,6	32,4	183,8	187,2	3,4	162,0	152,0	-10,0	130,8	-	-	-	-	-
66,8	33,2	208,7	185,2	-23,5	160,5	154,8	-5,7	129,2	-	-	-	-	-
65,8	34,2	206,4	192,7	-13,7	160,0	155,5	-4,5	128,5	115,9	-12,6	-	-	-
64,0	36,0	205,4	202,7	-2,7		189,3	-	161,3	154,4	-6,9	131,6	116,0	-15,6
62,1	37,9	233,5	203,9	-29,6	193,8	186,4	-7,4	155,1	154,6	-0,5	129,2	111,3	-17,9
60,2	39,8	239,8	215,7	-24,1	192,9	181,8	-11,1	161,3	154,5	-6,8	130,9	114,4	-16,5
58,3	41,7	250,3	225,3	-25,0	188,4	177,9	-10,5	160,4	154,1	-6,3	130,9	115,5	-15,4
57,2	42,8	257,8	224,6	-33,2	186,8	175,6	-11,2	168,6	-	-	131,9	113,9	-18,0
57,0	43,0	257,3	234,7	-22,6		170,8	-	171,1	155,7	-15,4	129,3	115,9	-13,4
52,2	47,8	273,0	234,0	-39,0		156,5	-	170,3	160,0	-10,3	133,9	116,2	-17,7
46,9	53,1	277,9	247,9	-30,0		237,6	-	165,2	162,9	-2,3	129,1	116,6	-12,5
41,3	58,7	269,8	278,6	8,8		226,4	-	168,4	163,1	-5,3	131,2	118,6	-12,6
35,2	64,8	317,8	297,7	-20,1		229,0	-	170,8	162,9	-7,9	138,8	124,0	-14,8
29,4	70,6	335,7	311,5	-24,2	269,6	242,6	-27,0	168,0	165,6	-2,4	139,9	123,0	-16,9
26,4	73,6	349,5	330,8	-18,7	275,8	252,3	-23,5	168,4	-	-	136,0	-	-
22,5	77,5	368,6	346,0	-22,6	287,4	249,8	-37,6	-	-	-	-	-	-
15,3	84,7	375,0	361,4	-13,6	290,5	254,4	-36,1	-	-	-	-	-	-
7,9	92,1	394,2	376,5	-17,7	293,3	273,1	-20,2	-	-	-	-	-	-
3,2	96,8	412,4	399,2	-13,2	299,5	266,4	-33,1	-	-	-	-	-	-
0,0	100,0	412,0	410,5	-1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

# ПРИЛОЖЕНИЕ 4

## Пример оформления данных в картотеке JCPDS-ICSD

PDF Card No. : 01-071-5220 Quality:B													
Sub-File Name:		Inorganic, ICSD Pattern											
Formula:		Ag Br											
Name:		Silver Bromide										I/I <sub>c</sub> (RIR)= 5.81	
Crystal System:		Monoclinic			Space Group: P21/m(11)			Dmeas:					
Cell Parameters:		a= 3.7870		b= 3.9850		c= 5.4870							
		Alpha= 90.000		Beta= 97.940		Gamma= 90.000							
		Volume= 82.012		Z= 2									
Reference:		Hull, S., Keen, D.A. Phys. Rev.											
Radiation:		CuKalpha1 Wavelength= 1.54060											
2Theta range:		16.30 - 149.16											
Database comments: ANX: AX. Analysis: Ag1 Br1. Formula from original source: Ag Br. ICSD Collection Code: 56550. Pressure of Datacollection: 9300 MPa. Calculated Pattern Original Remarks: Cell at 9.0 GPa: 3.791, 3.984, 5.496, 97.57, B(Ag)=45, B(Br)=2.9, stable above 7.9 GPa. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: e2(P21/M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.													
Relative Intensity													
2Theta													
No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	16.30	5.434	29.6	0	0	1	21	62.97	1.727	9.6	-1	0	3
2	23.70	3.751	7.1	1	0	0	22	63.55	1.707	1.6	-1	2	1
3	26.93	3.305	14.9	-1	0	1	23	63.83	1.702	1.3	2	0	1
4	27.74	3.214	19.0	0	1	1	24	64.00	1.697	0.9	2	1	0
5	30.75	2.905	0.2	1	0	1	25	64.55	1.681	0.5	-2	1	1
6	32.76	2.731	100.0	1	1	0	26	65.69	1.649	12.8	0	1	3
7	32.94	2.717	15.4	0	0	2	27	67.29	1.607	1.9	0	2	2
8	35.23	2.545	45.0	-1	1	1	28	68.16	1.585	0.3	-1	1	3
9	35.09	2.551	1.7	-1	0	2	29	68.97	1.566	1.7	2	1	1
10	35.31	2.547	1.3	1	1	1	30	69.52	1.550	2.2	1	0	3
11	40.13	2.245	22.2	0	1	2	31	69.85	1.545	0.1	-2	1	2
12	43.72	2.089	17.5	1	0	2	32	69.78	1.543	0.5	-1	2	2
13	44.57	2.051	3.2	-1	1	2	33	64.05	1.452	0.2	2	0	2
14	45.49	1.992	19.0	0	2	0	34	64.47	1.444	0.1	1	1	3
15	45.80	1.975	4.5	2	0	0	35	64.92	1.435	5.9	1	2	2
16	45.83	1.971	2.9	0	2	1	36	65.55	1.403	0.2	-2	0	3
17	49.11	1.853	12.1	-2	0	1	37	65.73	1.395	5.9	2	2	0
18	49.61	1.835	3.4	1	1	2	38	69.17	1.357	4.5	0	0	4
19	50.33	1.811	0.1	0	0	3	39	70.30	1.335	0.4	-1	0	4
20	51.92	1.760	0.5	1	2	0	40	71.17	1.324	3.3	-2	1	3
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059													

2017-Mar-29 13:07:15 Page-1/2

# PDF Card No. : 01-071-5220 Quality:B

No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
41	72.34	1.305	4.1	-1	2	3	101	115.07	0.913	0.5	-3	3	1
42	73.06	1.294	0.4	2	2	1	102	115.58	0.910	0.1	3	3	0
43	73.31	1.290	0.1	0	3	1	103	115.75	0.910	0.1	-1	0	6
44	73.60	1.286	0.1	0	1	4	104	116.53	0.906	0.1	0	0	6
45	74.50	1.273	0.1	-2	2	2	105	117.02	0.903	0.1	4	0	1
46	74.79	1.268	0.1	-1	1	4	106	117.16	0.903	0.1	-4	1	2
47	75.93	1.252	2.6	1	3	0	107	117.66	0.900	0.1	1	3	4
48	77.35	1.233	1.5	-1	3	1	108	117.92	0.899	0.1	2	3	3
49	78.06	1.223	1.2	1	0	4	109	118.22	0.898	0.4	1	4	2
50	79.23	1.208	0.1	1	3	1	110	118.69	0.895	0.1	-2	2	5
51	79.97	1.199	2.4	-3	1	1	111	119.74	0.891	0.2	-3	3	2
52	80.40	1.193	1.2	0	3	2	112	120.19	0.889	0.2	2	0	5
53	81.24	1.183	0.6	3	0	1	113	120.53	0.887	0.6	-3	2	4
54	82.03	1.174	0.1	2	2	2	114	121.62	0.882	0.3	-3	0	5
55	82.32	1.170	0.3	1	1	4	115	121.94	0.881	0.4	4	1	1
56	82.55	1.168	0.1	2	1	3	116	122.21	0.880	0.2	2	4	0
57	83.42	1.158	0.1	-1	3	2	117	122.76	0.878	0.4	-2	4	1
58	84.16	1.149	0.5	-3	1	2	118	123.57	0.873	0.1	0	4	3
59	84.35	1.147	0.1	-2	2	3	119	124.37	0.871	0.1	3	2	3
60	85.55	1.134	0.3	3	1	1	120	125.25	0.867	0.1	2	1	5
61	85.78	1.132	1.0	-2	1	4	121	125.28	0.864	0.2	-2	0	6
62	86.67	1.122	0.1	0	2	4	122	126.40	0.863	0.4	-1	4	3
63	87.12	1.118	0.1	1	3	2	123	127.26	0.860	0.1	2	4	1
64	87.81	1.111	0.3	-1	2	4	124	128.64	0.855	0.2	-4	2	1
65	88.53	1.103	0.3	-3	0	3	125	129.01	0.853	0.1	-2	4	2
66	90.26	1.087	0.5	0	0	5	126	129.73	0.851	0.1	4	0	2
67	90.49	1.085	0.1	-1	0	5	127	130.44	0.848	0.1	4	2	0
68	90.94	1.081	0.4	3	0	2	128	131.74	0.844	0.1	-2	1	6
69	91.95	1.071	1.0	0	3	3	129	132.06	0.843	0.2	3	1	4
70	92.91	1.063	0.1	-3	2	1	130	132.62	0.841	0.1	0	3	5
71	93.33	1.059	0.1	3	2	0	131	132.90	0.840	0.4	-4	2	2
72	94.03	1.053	0.1	-1	3	3	132	133.62	0.838	0.2	3	3	2
73	94.55	1.049	0.2	0	1	5	133	134.60	0.835	0.1	1	1	6
74	94.78	1.047	0.6	2	3	1	134	135.55	0.832	0.1	4	1	2
75	95.20	1.043	0.1	1	2	4	135	137.17	0.827	0.1	-1	2	6
76	95.42	1.041	0.1	2	2	3	136	138.20	0.825	0.1	0	2	6
77	96.26	1.034	0.2	2	0	4	137	138.86	0.823	0.1	4	2	1
78	97.03	1.028	0.1	-3	2	2	138	139.30	0.822	0.1	2	4	2
79	98.43	1.017	0.5	3	2	1	139	141.41	0.815	0.1	2	3	4
80	99.75	1.007	0.1	1	0	5	140	143.30	0.812	0.2	2	2	5
81	100.44	1.002	0.1	-2	0	5	141	144.10	0.810	0.3	-4	1	4
82	100.59	1.001	0.2	2	1	4	142	144.81	0.808	0.1	-4	2	3
83	101.25	0.996	0.4	0	4	0	143	145.23	0.807	0.1	-3	2	5
84	102.07	0.991	0.4	-3	0	4	144	146.99	0.803	0.1	0	4	4
85	103.60	0.980	0.5	2	3	2	145	147.34	0.803	0.2	1	3	5
86	104.13	0.977	0.6	1	1	5	146	149.16	0.799	0.1	-1	4	4
87	104.53	0.972	0.1	-2	1	5							
88	105.40	0.968	0.1	3	0	3							
89	105.97	0.965	0.5	-3	2	3							
90	107.67	0.954	0.5	0	2	5							
91	107.90	0.953	0.1	-1	2	5							
92	108.38	0.950	0.4	3	2	2							
93	109.00	0.945	0.2	-4	0	1							
94	109.65	0.942	0.1	-1	3	4							
95	109.90	0.941	0.1	3	1	3							
96	110.47	0.938	0.1	4	0	0							
97	110.55	0.935	0.1	0	4	2							
98	112.44	0.927	0.2	-4	0	2							
99	113.60	0.921	0.1	-4	1	1							
100	114.05	0.918	0.3	2	2	4							

Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

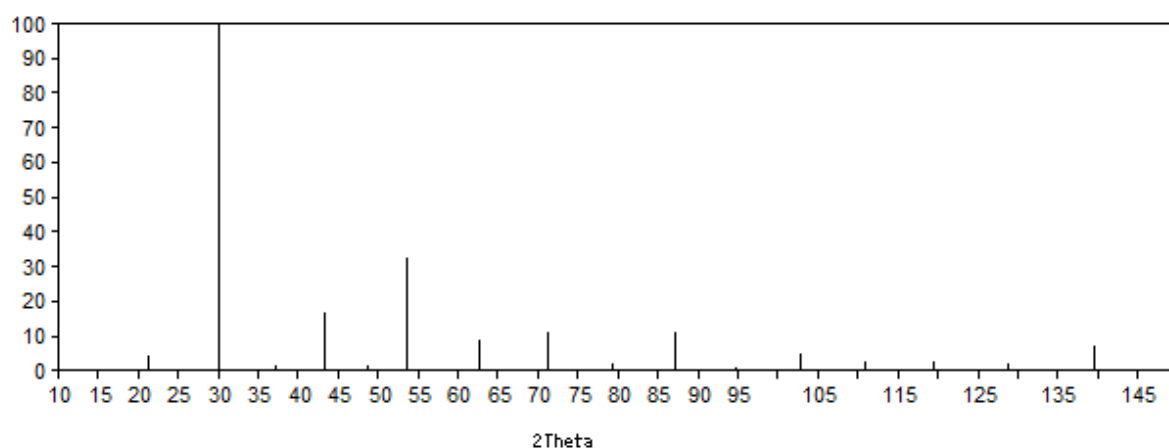
2017-May-29 13:07:53 Page-2/2

Рис. П4.1. Картотека дифрактометрических данных JCPDS-ICSD  
бромид серебра. Номер карты 01-071-5220

# PDF Card No. : 01-071-4696 Quality:I

Sub-File Name:	Inorganic, ICSD Pattern		
Formula:	Tl I		
Name:	Thallium Iodide	I/Ic (RIR)= 29.40	
Crystal System:	Cubic	Space Group:	Pm-3m(221)
Cell Parameters:	a= 4.1840	b= 4.1840	c= 4.1840
	Alpha= 90.000	Beta= 90.000	Gamma= 90.000
	Volume= 73.245	Z= 1	
Reference:	Barth, T., Lunde, G. Nor. Geol. Tidsskr. 8(1925)293.		
Radiation:	CuKalpha1 Wavelength= 1.54060		
2Theta range:	21.22 - 146.13		
Database comments:	ANX: AX. Analysis: I1 TlI. Formula from original source: Tl I. ICSD Collection Code: 53854. Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 448 K (2nd ref., Tomaszewski), below Cmc. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: b a(PM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.		

Relative Intensity



No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	21.22	4.154	4.5	1	0	0	21	125.53	0.554	2.5	4	2	2
2	30.15	2.959	100.0	1	1	0	22	134.01	0.537	0.2	5	0	0
3	37.19	2.416	1.5	1	1	1	23	139.69	0.521	7.4	5	1	0
4	43.21	2.092	17.2	2	0	0	24	145.13	0.505	0.2	5	1	1
5	45.62	1.971	2.1	2	1	0							
6	53.61	1.705	33.1	2	1	1							
7	57.05	1.479	9.3	2	2	0							
8	57.05	1.395	0.5	2	2	1							
9	71.21	1.323	11.5	3	1	0							
10	76.27	1.252	0.4	3	1	1							
11	79.25	1.205	2.5	3	2	2							
12	83.15	1.160	0.3	3	2	0							
13	87.05	1.115	11.4	3	2	1							
14	94.55	1.045	1.1	4	0	0							
15	95.77	1.015	0.4	4	1	0							
16	102.72	0.955	5.4	4	1	1							
17	106.74	0.950	0.2	3	3	1							
18	110.54	0.935	3.1	4	2	0							
19	115.05	0.913	0.3	4	2	1							
20	119.43	0.892	2.5	3	3	2							

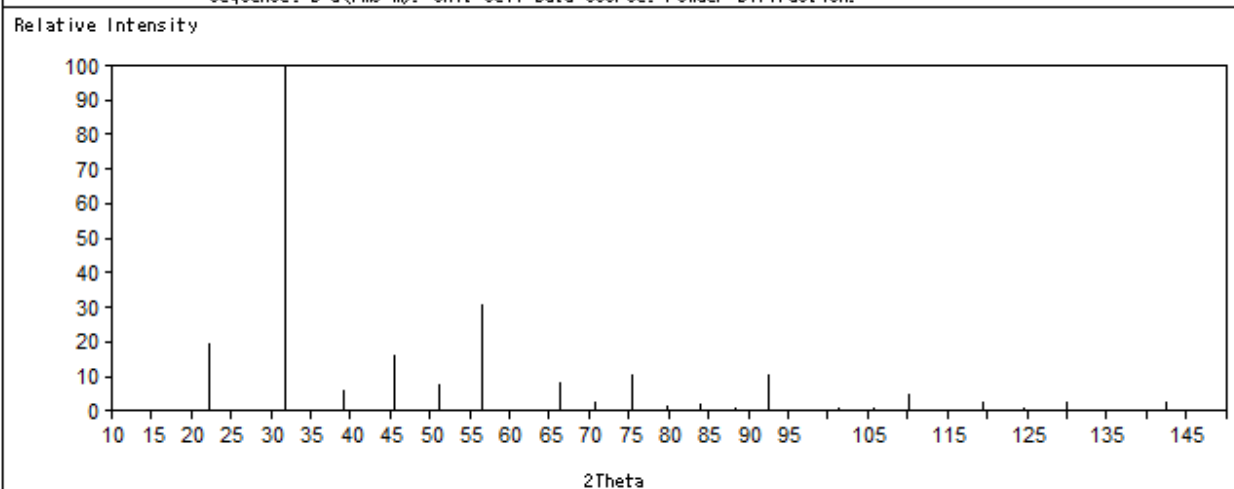
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

2017-Mar-29 13:21:02 Page 1/1

Рис. П4.2. Картотека дифрактометрических данных JCPDS-ICSD  
иодида таллия. Номер карты 01-071-4696

# PDF Card No. : 01-089-4256 Quality: I

Sub-File Name:	Inorganic, Common Phase, Forensic, ICSD Pattern		
Formula:	Tl Br		
Name:	Thallium Bromide		I/I <sub>0</sub> (RIR)= 25.40
Crystal System:	Cubic	Space Group: Pm-3m(221)	Dmeas:
Cell Parameters:	a= 3.9859	b= 3.9859	c= 3.9859
	Alpha= 90.000	Beta= 90.000	Gamma= 90.000
	Volume= 63.325	Z= 1	
Reference:	Smakula, A., Kalnajs, J. Phys. Rev. 99(1955)1737.		
Radiation:	CuKalpha1 Wavelength= 1.54060		
2Theta range:	22.29 - 142.44		
Database comments:	ANX: AX. Analysis: Br1 Tl1. Formula from original source: Tl Br. ICSD Collection Code: 44936. Calculated Pattern Original Remarks: Cell from 2nd reference: 4.06 at 688 K, m.p. 720 K. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: b a(Pm3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.		



No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	22.29	3.956	20.0	1	0	0	21	142.44	0.514	2.7	4	2	2
2	31.72	2.815	100.0	1	1	0							
3	39.11	2.301	6.2	1	1	1							
4	45.45	1.993	16.4	2	0	0							
5	51.21	1.753	7.5	2	1	0							
6	55.61	1.627	31.1	2	1	1							
7	66.27	1.409	5.5	2	2	0							
8	70.57	1.329	3.0	3	0	0							
9	75.34	1.250	10.7	3	1	0							
10	79.73	1.202	1.5	3	1	1							
11	84.06	1.151	2.4	2	2	2							
12	88.34	1.105	1.1	3	2	0							
13	92.62	1.055	10.7	3	2	1							
14	101.25	0.995	1.1	4	0	0							
15	105.65	0.957	1.4	4	1	0							
16	110.15	0.939	5.3	4	1	1							
17	114.79	0.914	0.5	3	3	1							
18	119.90	0.891	3.2	4	2	0							
19	124.65	0.870	1.2	4	2	1							
20	130.04	0.850	2.9	3	3	2							

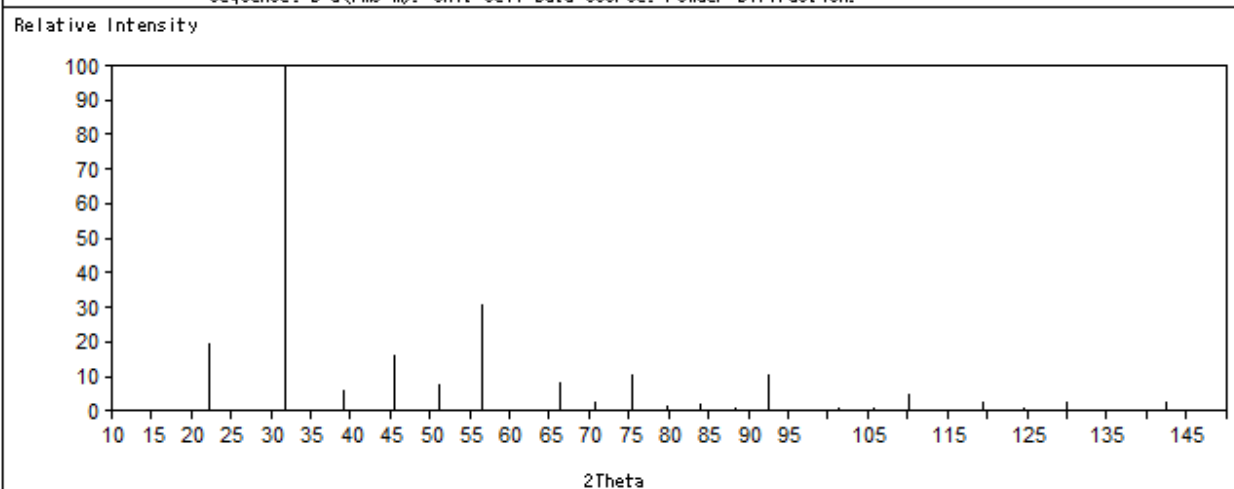
Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

2015-Mar-07 11:09:36 Page-1/1

Рис. П4.3. Картотека дифрактометрических данных JCPDS-ICSD бромид таллия. Номер карты 01-089-4256

# PDF Card No. : 01-089-4256 Quality: I

Sub-File Name:	Inorganic, Common Phase, Forensic, ICSD Pattern		
Formula:	Tl Br		
Name:	Thallium Bromide		I/I <sub>0</sub> (RIR)= 25.40
Crystal System:	Cubic	Space Group: Pm-3m(221)	Dmeas:
Cell Parameters:	a= 3.9859	b= 3.9859	c= 3.9859
	Alpha= 90.000	Beta= 90.000	Gamma= 90.000
	Volume= 63.325	Z= 1	
Reference:	Smakula, A., Kalnajs, J. Phys. Rev. 99(1955)1737.		
Radiation:	CuKalpha1 Wavelength= 1.54060		
2Theta range:	22.29 - 142.44		
Database comments:	ANX: AX. Analysis: Br1 Tl1. Formula from original source: Tl Br. ICSD Collection Code: 44936. Calculated Pattern Original Remarks: Cell from 2nd reference: 4.06 at 688 K, m.p. 720 K. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: b a(Pm3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.		



No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	22.29	3.956	100.0	1	0	0	21	142.44	0.514	2.7	4	2	2
2	31.72	2.815	100.0	1	1	0							
3	39.11	2.301	6.2	1	1	1							
4	45.45	1.993	16.4	2	0	0							
5	51.21	1.753	7.5	2	1	0							
6	55.61	1.627	31.1	2	1	1							
7	66.27	1.409	5.5	2	2	0							
8	70.57	1.329	3.0	3	0	0							
9	75.34	1.250	10.7	3	1	0							
10	79.73	1.202	1.5	3	1	1							
11	84.06	1.151	2.4	2	2	2							
12	88.34	1.105	1.1	3	2	0							
13	92.62	1.055	10.7	3	2	1							
14	101.25	0.995	1.1	4	0	0							
15	105.65	0.957	1.4	4	1	0							
16	110.15	0.939	5.3	4	1	1							
17	114.79	0.914	0.5	3	3	1							
18	119.90	0.891	3.2	4	2	0							
19	124.65	0.870	1.2	4	2	1							
20	130.04	0.850	2.9	3	3	2							

Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

2015-Mar-07 11:09:36 Page-1/1

Рис. П4.4. Картотека дифрактометрических данных JCPDS-ICSD бромид таллия. Номер карты 01-089-4256

# PDF Card No. : 01-074-1056 Quality: I

Sub-File Name: Inorganic, Common Phase, Forensic, ICSD Pattern

Formula: TlI

Name: Thallium Iodide I/Ic (RIR)= 11.56

Crystal System: Orthorhombic Space Group: Cmc2(63) Dmeas:  
Cell Parameters: a= 4.5700 b= 12.9200 c= 5.2400  
Alpha= 90.000 Beta= 90.000 Gamma= 90.000  
Volume= 309.393 Z= 4

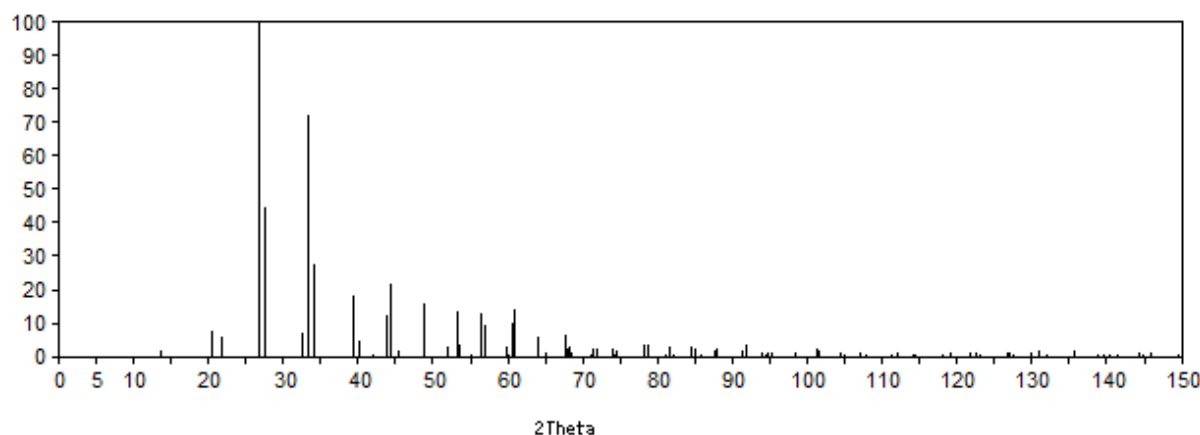
Reference: Helmholtz, L. Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 95(1936)129.

Radiation: CuKalpha1 Wavelength= 1.54060

2Theta range: 13.70 - 149.68

Database comments: ANX: AX. ICSD Collection Code: 26761. Calculated Pattern Original Remarks: Cell from 2nd ref. (Swanson et al.): 4.582, 12.92, 5.251 at 298 K. Stable up to 448 K (3rd ref., Tomaszewski), above Pm3-m. Also CrB- or AgCa-type, SB: B33; CrB contains infinite B-zigzag-chains. AE: Tl: 6p3c 17 Tl2, I: 6p1c Tl7. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Magnitude of e.s.d. on cell dimension is >1000 ppm. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

Relative Intensity



No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l	No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	13.70	6.460	2.0	0	2	0	21	53.14	1.722	13.6	2	0	2
2	20.60	4.308	5.2	1	1	0	22	53.60	1.711	1.8	1	7	0
3	21.52	4.070	6.4	0	2	1	23	53.66	1.707	4.1	1	6	2
4	26.77	3.325	100.0	1	1	1	24	54.37	1.686	0.6	0	2	3
5	27.89	3.230	44.7	0	4	0	25	55.17	1.664	0.9	2	2	2
6	28.45	3.134	0.4	1	3	0	26	55.52	1.627	13.1	1	7	1
7	32.54	2.750	7.2	0	4	1	27	55.53	1.619	10.0	1	1	3
8	33.25	2.690	72.7	1	3	1	28	55.97	1.615	3.7	0	5	0
9	34.20	2.620	27.9	0	0	2	29	55.55	1.567	0.5	2	5	0
10	37.00	2.425	0.3	0	2	2	30	56.55	1.543	3.4	0	5	1
11	39.40	2.255	15.4	2	0	0	31	56.15	1.535	1.1	0	4	3
12	40.05	2.249	5.3	1	5	0	32	56.55	1.525	10.3	1	3	3
13	40.25	2.239	3.1	1	1	2	33	56.92	1.520	14.7	2	4	2
14	41.92	2.153	1.1	2	2	0	34	51.22	1.513	0.5	3	1	0
15	43.75	2.057	12.7	1	5	1	35	51.73	1.501	0.2	2	5	1
16	44.49	2.035	21.9	0	4	2	36	54.01	1.483	5.2	3	1	1
17	45.05	2.010	0.2	1	3	2	37	55.04	1.433	1.5	1	7	2
18	45.49	1.992	2.1	2	2	1	38	57.55	1.355	5.5	3	3	1
19	45.75	1.955	15.1	2	4	0	39	57.55	1.350	2.5	1	5	3
20	51.99	1.757	3.2	2	4	1	40	55.15	1.375	3.2	0	5	2

Note: 2theta are calculated with wavelength = 1.54059

2017-Mar-29 13:19:01 Page:1/2

Рис. П4.5. Карточка дифрактометрических данных JCPDS-ICSD  
иодида таллия. Номер карты 01-074-1056

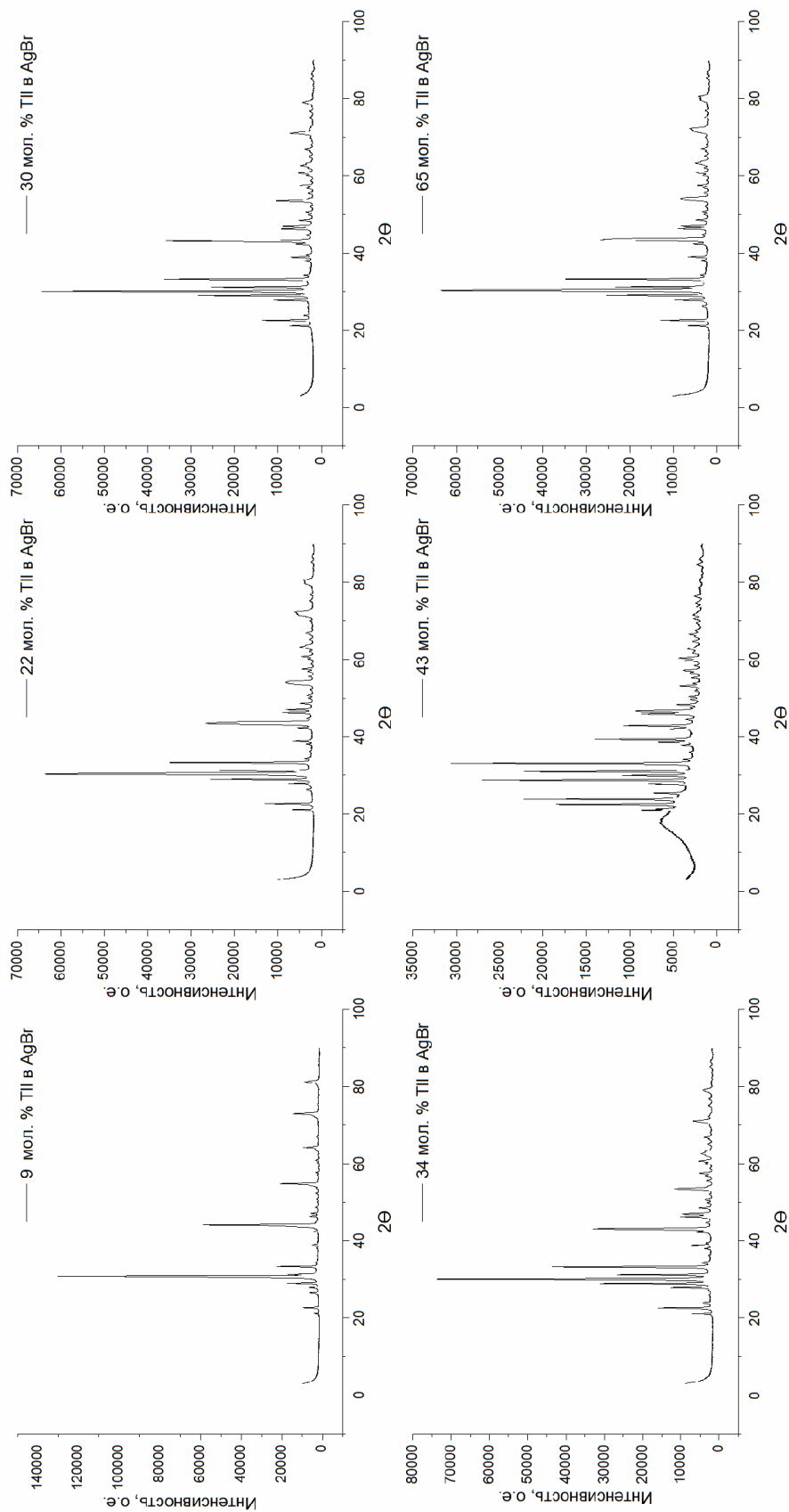


Рис. П4.6. Рентгенограммы образцов системы AgBr – TlI полученных механическим смешиванием чистых компонентов



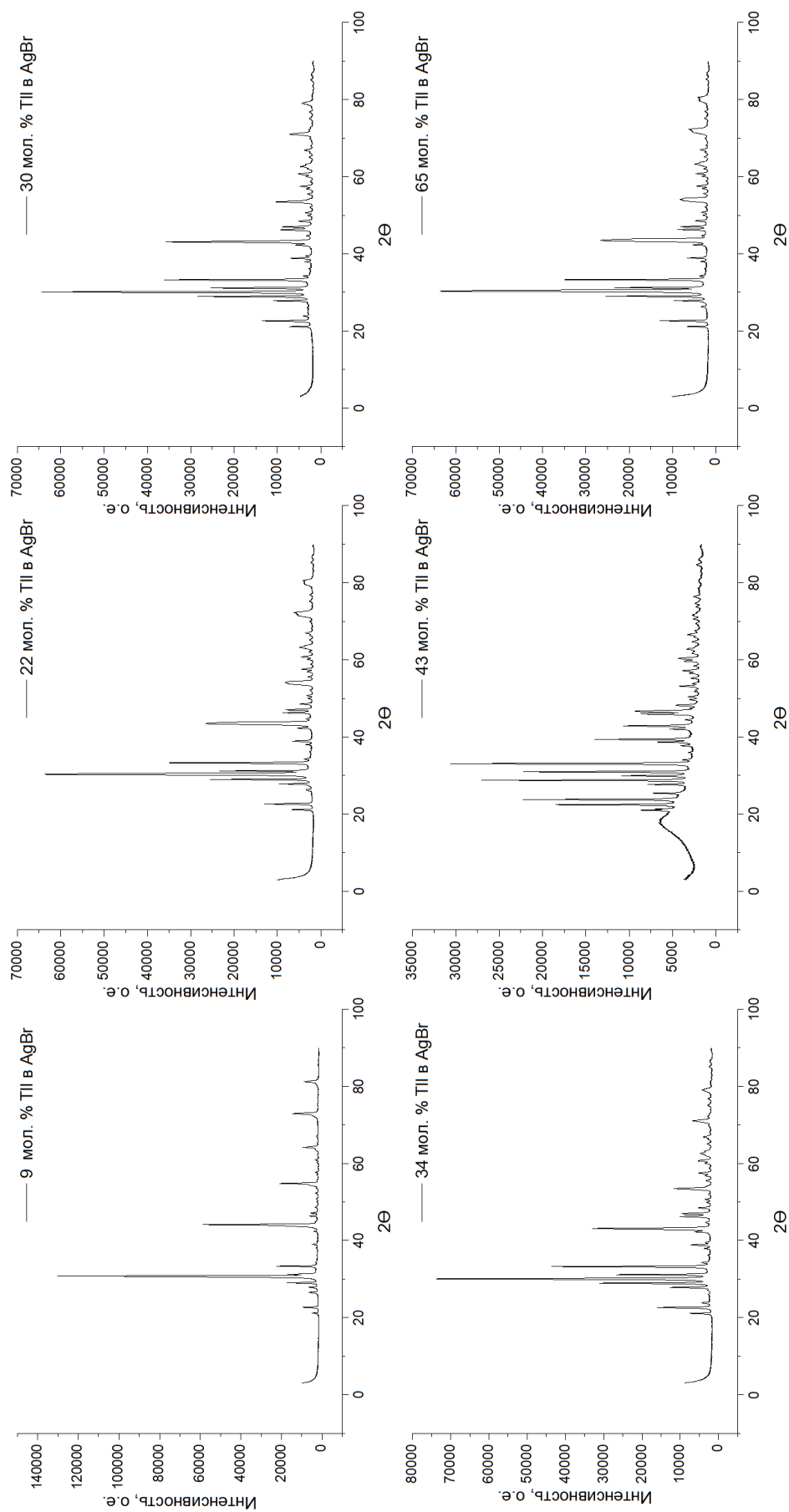


Рис. П4.7. Рентгенограммы образцов системы AgBr – TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> полученных механическим смешиванием чистых компонентов

**ПАТЕНТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Патент 2634492 РФ**  
**ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД С БОЛЬШИМ**  
**ДИАМЕТРОМ ПОЛЯ МОДЫ**  
**G02B 6/14**

Код(ы) МПК

Библиографи-  
ческая  
ссылка

Пат. 2634492 РФ. Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды / Корсаков А. С., Врублевский Д. С, Жукова Л. В., Корсаков В. С., Жуков В. В., Заявл. 30.05.2016; опубл. 31.10.2017. Бюл. № 31

**Реферат**

Изобретение относится к фотонно-кристаллическим световодам для волоконной оптики среднего инфракрасного диапазона спектра, конкретно к медицинским СО<sub>2</sub> лазерам. Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды содержит сердцевину и оболочку, состоящую из стержней, расположенных в гексагональном порядке. При этом сердцевина диаметром 92,5 – 97,5 мкм содержит центральный стержень диаметром 10,6 – 11,7 мкм, оболочка выполнена диаметром 0,3 – 0,5 мм, а стержни в оболочке того же диаметра, что и центральный стержень, расположены на расстоянии 52,7 – 58,3 мкм между их центрами, кроме того, центральный стержень выполнен из кристаллов твердых растворов хлорид-бромид серебра. Технический результат – минимизация апертуры выходящего лазерного излучения и обеспечение стабильного и контролируемого режима работы медицинского СО<sub>2</sub> лазера.

**Патент 2668247 РФ**

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ (I)**

Код(ы) МПК

**C30B 11/02, C30B 29/12, G02B 1/02, B82B 3/00  
B82Y 20/00, B82Y 40/00**

Библиографиче-  
ская  
ссылка

Пат. 2668247 РФ. Способ получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) / Корсаков В. С., Львов А. Е., Корсаков А. С., Салимгареев Д. Д., Корсаков М. С. Жукова Л. В. Заявл. 26.12.2017.; опубл. 27.09.2018. Бюл. № 27

### **Реферат**

Изобретение относится к области получения кристаллов на основе твердых растворов бромида серебра (AgBr) и иодида одновалентного таллия (TlI). Кристаллы прозрачны от видимой до дальней инфракрасной (ИК) области спектра (0,5 – 67,0 мкм), пластичны, не обладают эффектом спайности, поэтому из них изготавливают методом горячего прессования оптические изделия (линзы, окна, пленки) и получают методом экструзии микроструктурированные световоды для среднего ИК-диапазона (2,0 – 25,0 мкм). Такие оптические изделия и ИК-световоды необходимы для создания волоконных лазеров и усилителей, волоконно-оптических систем для ИК-спектроскопии, в том числе в условиях повышенного радиационного фона, низкотемпературной ИК-пирометрии, для передачи ИК-излучения СО (5,3 – 6,2 мкм) и СО<sub>2</sub>-лазеров (9,2 – 11,4 мкм). Способ включает синтез твердых растворов гидрохимическим методом, их расплавление и последующее выращивание кристаллов в ростовой печи по методу Бриджмена, при этом предварительно в верхней зоне ростовой печи устанавливают температуру 450 – 470 °С, в нижней зоне 250 – 260 °С, а выращивание кристаллов осуществляют при осевом температурном градиенте в зоне кристаллизации 50 – 60 °С/см между верхней и нижней зонами и скорости роста 0,2 – 0,4 мм/ч. Кристаллы твердых растворов содержат бромид серебра и иодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: бромид серебра 1,0 – 20,0; иодид одновалентного таллия 99,0 – 80,0. Полученные кристаллы системы AgBr – TlI, содержащие от 1,0 до 20,0 мас. % AgBr в TlI, обладают следующими

преимуществами: расширен диапазон прозрачности кристаллов до дальней ИК-области спектра, т.е. спектральное пропускание составляет от 0,5 до 67,0 мкм; кристаллы устойчивы к длительному УФ-облучению (более 10 часов); кристаллы устойчивы к радиационному гамма-облучению дозой до 1000 кГр и более.

**Патент 2709371 РФ**

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ  
ВОЛОКОННЫХ СБОРОК НА ОСНОВЕ  
ГАЛОГЕНИДСЕРЕБРЯНЫХ СВЕТОВОДОВ**

Код(ы) МПК

**G02B 6/04**

Библиографиче-  
ская  
ссылка

Пат. 2709371 РФ. Способ получения инфракрасных волоконных сборок на основе галогенидсеребряных световодов / Жукова Л. В., Корсаков А. С., Корсакова Е. А., Шмыгалев А. С., Муфтахитдинова Н. А. Заявл. 15.02.2019.; опубл. 17.12.2019. Бюл. № 35

### **Реферат**

Изобретение относится к области получения ИК волоконных сборок из галогенидсеребряных световодов, предназначенных для передачи теплового изображения в среднем инфракрасном диапазоне (2 – 20 мкм) и востребованных для применения в промышленной и медицинской термографии с целью визуализации распределения теплового поля от удаленного объекта. Способ получения инфракрасных волоконных сборок на основе галогенидсеребряных световодов включает получение световодов методом экструзии из монокристаллов твердых растворов хлорид-бромид серебра и их упаковку в гексагональную структуру. При этом предварительно из монокристалла вырезают заготовку диаметром 14 – 16 мм, высотой 15 – 20 мм, после чего методом экструзии получают поликристаллическую заготовку с величиной зерна 500 – 600 нм, диаметром 3 мм, длиной  $430 \pm 5$  мм. Затем вторично экструдировать для получения однослойных световодов диаметром 100 мкм размером зерен 50 – 60 нм, из которых механической сборкой формируют гексагональную структуру из 19, 37 и 61 световода с последующим их уплотнением, при этом диаметры сборок составляют 500, 700, 900 мкм и длиной  $2,7 \pm 0,3$  м. При этом световоды содержат 25,0 – 75,0 мас. % хлорида серебра и 75,0 – 25,0 мас.% бромида серебра. Обеспечивается повышение температурного разрешения, уменьшение оптических потерь и снижение перекрестных помех.

Патент 2708900 РФ

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СБОРОК  
НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНФРАКРАСНЫХ  
СВЕТОВОДОВ**

Код(ы) МПК

**C03B 37/023, G02B 6/02**

Библиографиче-  
ская  
ссылка

Пат. 2708900 РФ. Способ получения волоконных сборок на основе поликристаллических инфракрасных световодов / Жукова Л. В., Корсаков А. С., Салимгареев Д. Д., Корсакова Е. А., Лашова А. А. Заявл. 15.02.2019.; опубл. 12.12.2019. Бюл. № 35

### **Реферат**

Изобретение относится для применений в различных областях специальной волоконной оптики на основе инфракрасных (ИК) волоконных сборок, изготовленных из фото- и радиационно-стойких световодов новой системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Способ получения волоконных сборок на основе поликристаллических инфракрасных световодов, включающий их упаковку в сборку, отличающийся тем, что световоды поликристаллической структуры выполняют из монокристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  путем вырезания заготовки диаметром 13,0 – 15,0 мм, высотой 24,0 – 34,0 мм. Затем методом экструзии изготавливают однослойную заготовку с величиной зерна 700,0 – 800,0 нм, диаметром 3,0 мм, длиной  $645,0 \pm 5$  мм и вторично экструдировать для получения нанокристаллического световода с размером зерна 70,0 – 80,0 нм, диаметром 90,0 мкм, длиной  $675,0 \pm 1$  м, который разрезают на световоды длиной 4,0 – 5,0 м, и механической укладкой из 7; 37; 91 световода формируют сборки гексагональной формы с последующим их уплотнением, при этом диаметр сборок составляет 210; 630; 990 мкм, причем световоды содержат ингредиенты при следующем соотношении, мас. %: бромид серебра 95,0 – 60,0; твердый раствор  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  5,0 – 40,0. Технический результат – повышение пространственного и температурного разрешения волоконных сборок.

# ИНФРАКРАСНАЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЕТРОГЕНЕРАТОРА

Код(ы) МПК

G01K 13/08, H04N 5/33

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2708814 РФ. Инфракрасная волоконно-оптическая система контроля температуры ветрогенератора / Лашова А. А., Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Корсаков А. С., Краснов Д. А. Заявл. 20.03.2019.; опубл. 11.12.2019. Бюл. № 35

## Реферат

Изобретение относится к инфракрасной волоконно-оптической системе, предназначенной для контроля температуры и диагностики комплектующих узлов ветрогенератора (подшипников и обмоток электродвигателей), которые работают в температурном интервале от +300 до –20°С. Инфракрасная волоконно-оптическая система контроля температуры ветрогенератора включает источник ИК излучения, канал передачи и приемник. При этом канал передачи выполнен в виде волоконной сборки диаметром 990 мкм и длиной 5 м, состоящей из 91 световода каждый диаметром 90 мкм на основе монокристаллов системы  $Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-0,54x}I_{0,54x}$ , где  $0,03 \leq x \leq 0,31$ , на входном торце которой установлена цилиндрическая линза с фокусным расстоянием 30 мм, оптически связанная с источником ИК излучения, а на выходном торце размещена собирающая линза с тем же фокусным расстоянием, оптически связанная с приемником ИК излучения. Кроме того, в качестве источника ИК излучения используют подшипники или обмотки ветрогенератора, в качестве приемника используют тепловизор, а линзы изготовлены из тех же монокристаллов, что и волоконная сборка. Технический результат – повышение точности и надежности системы контроля температуры.

Патент 2686512 РФ

**ДВУХСЛОЙНЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ  
ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО  
ДИАПАЗОНА 2 – 50 МКМ**

Код(ы) МПК

**G02B 6/02**

Библиографиче-  
ская  
ссылка

Пат. 2686512 РФ. Двухслойный кристаллический инфракрасный световод для спектрального диапазона 2 – 50 мкм / Корсаков А. С., Салимгареев Д. Д., Львов А. Е., Жукова Л. В., Гулько Д. Я. Заявл. 25.04.2018.; опубл. 29.04.2019. Бюл. № 13

### Реферат

Изобретение относится к оптоволоконной ИК-Фурье спектроскопии, конкретно к двухслойным ИК световодам, которые прозрачны в среднем ИК диапазоне спектра от 2,0 до 50,0 мкм и изготовлены из радиационно-стойких кристаллов определенного состава на основе системы бромид серебра - твердый раствор галогенидов одновалентного таллия ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ). Двухслойный кристаллический инфракрасный световод для спектрального диапазона 2,0 – 50,0 мкм, включающий сердцевину и оболочку, выполненные из кристаллов на основе бромида серебра, содержащего твердый раствор бромид-иодида одновалентного таллия ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ), отличающийся тем, что сердцевина выполнена диаметром  $900 \pm 10$  мкм и содержит ингредиенты при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

бромид серебра 13,0 – 7,0

твердый раствор ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ) 87,0 – 93,0,

а оболочка выполнена диаметром  $1100 \pm 15$  мкм и изготовлена из кристаллов при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бромид серебра 18,0 – 15,0

твердый раствор ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ) 82,0 – 85,0

Технический результат – возможность использования ИК световода в условиях повышенной радиации.



**Патент 2682603 РФ**  
**ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД С БОЛЬШИМ**  
**ДИАМЕТРОМ ПОЛЯ МОДЫ**  
**G02B 6/02, C03C 13/04**

Код(ы) МПК

Библиографи-  
ческая  
ссылка

Пат. 2682603 РФ. Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды / Жукова Л. В., Корсаков А. С., Корсаков В. С., Львов А. Е., Лашова А. А., Заявл. 02.04.2018; опубл. 19.03.2019. Бюл. № 8

### Реферат

Изобретение относится к радиационностойким фотонно-кристаллическим световодам для длины волны 10,0 мкм, в которых одномодовый режим работы соблюдается за счет влияния двух механизмов: фотонных запрещенных зон (ФЗЗ) и полного внутреннего отражения (ПВО). Инфракрасный световод с большим диаметром поля моды включает сердцевину с центральным стержнем, оболочку, состоящую из стержней того же диаметра, согласно изобретению сердцевина диаметром 172,0 – 188,0 мкм, центральный стержень диаметром 13,0 – 19,0 мкм и восемь стержней того же диаметра расположены в октагональном порядке в оболочке диаметром 0,24 – 0,26 мм на расстоянии 67,0 – 69,0 мкм между их центрами, при этом центральный стержень выполнен из кристаллов твердых растворов бромида серебра - иодида одновалентного таллия при следующем соотношении компонентов, мас. %: бромид серебра 79,6 – 80,4; иодид одновалентного таллия 20,4 – 19,6, сердцевина и оболочка выполнены из кристаллов твердых растворов при следующем соотношении компонентов, мас. %: бромид серебра 81,6 – 82,5; иодид одновалентного таллия 18,4 – 17,5, стержни в оболочке имеют состав при следующем соотношении компонентов, мас. %: бромид серебра 83,6 – 84,5; иодид одновалентного таллия 16,4 – 15,5. Технический результат – увеличение диаметра поля моды ИК-световода с целью обнаружения экзопланет.

**Патент 2682563 РФ**  
**ОДНОМОДОВЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ**  
**ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД**

Код(ы) МПК

**G02B 6/02**

Библиографи-  
ческая  
ссылка

Пат. 2682563 РФ. Одномодовый кристаллический инфракрасный световод / Корсаков А. С., Жукова Л. В., Корсакова Е. А., Лашова А. А., Корсаков М. С. Заявл. 09.04.2018; опубл. 19.03.2019. Бюл. № 8

### **Реферат**

Изобретение относится к одномодовым кристаллическим ИК световодам, которые предназначены для доставки ИК излучения медицинских твердотельных лазеров с параметрическим преобразованием частоты на длине волны 5,75 мкм. Одномодовый кристаллический инфракрасный световод включает сердцевину и оболочку, выполненные на основе твердых растворов хлорид-бромид серебра. При этом сердцевина диаметром 48,0 – 52,0 мкм выполнена с центральным стержнем в ней диаметром 11,0 – 13,0 мкм, оболочка выполнена наружным диаметром 95,0 – 105,0 мкм с расположенными в ней в гексагональном порядке шестью стержнями диаметром 11,0 – 13,0 мкм на расстоянии 30,0 – 32,0 мкм между их центрами, при этом центральный стержень содержит ингредиенты при следующем соотношении, мас. %: хлорид серебра 83,0 – 83,9; бромид серебра 17,0 – 16,1, сердцевина и оболочка выполнены из кристаллов твердых растворов при следующем соотношении компонентов, мас. %: хлорид серебра 81,3 – 82,1; бромид серебра 18,7 – 17,9, стержни в оболочке имеют состав при следующем соотношении компонентов, мас. %: хлорид серебра 79,6 – 80,4; бромид серебра 20,4 – 19,6. Технический результат – обеспечение возможности для своевременного проведения малоинвазивных внутрисосудистых операций.

## ЗАЯВКИ НА ПАТЕНТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

### Заявка на патент 2019127733 РФ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДВУХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ (ВАРИАНТЫ)

Библиографическая ссылка	Заявка на Пат. 2019127733 РФ. Способ получения высокопрочной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ (варианты) / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Львов А. Е., Лашова А. А. Заявл. 02.09.2019; Положительное решение от 28.02.2020
--------------------------	---

#### Реферат

Изобретение относится к созданию высокопрозрачной композитной базы перспективной в качестве оптических и электронных компонентов для оптики, фотоники и лазерной физики. Востребованным направлением является создание многофункциональных элементов на базе кристаллической керамики для генерации, передачи, регистрации и управления инфракрасным (ИК) излучением в широком спектральном диапазоне от 1,0 до 50,0 мкм.

1. Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , характеризующийся тем, что соли  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  чистотой 99,9999 мас. % загружают в ампулы из стекла «пирекс» с коническим дном, расплавляют при температуре 500 – 520 °С, выдерживают 2 – 3 часа при перемешивании расплава низкочастотной аксиальной вибрацией в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, после чего осуществляют перемещение ампулы со скоростью 6 – 8 мм в час в нижнюю зону установки, имеющей температуру 260 – 280 °С для образования за счет геометрического отбора двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, при этом кристал-

лическая ромбическая фаза имеет состав  $\text{Tl}_2\text{AgBr}_2\text{I}$ , а кубическая кристаллическая фаза на основе бромида серебра и галогенидов одновалентного таллия содержит  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

$$\begin{array}{ll} \text{бромид серебра} & - 58,0 - 99,0; \\ \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} & - 42,0 - 1,0. \end{array}$$

2. Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , характеризующийся тем, что соли  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  чистотой 99,9999 мас. % загружают в ампулы из стекла «пирекс» с коническим дном, расплавляют при температуре  $500 - 520^\circ\text{C}$ , выдерживают 2 – 3 часа при перемешивании расплава низкочастотной аксиальной вибрацией в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, после чего осуществляют перемещение ампулы со скоростью 6 – 8 мм в час в нижнюю зону установки, имеющей температуру  $260 - 280^\circ\text{C}$  для образования за счет геометрического отбора двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, при этом кристаллическая ромбическая фаза имеет состав  $\text{AgTl}_2\text{BrI}_2$ , а кубическая кристаллическая фаза на основе бромида серебра и галогенидов одновалентного таллия содержит  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

$$\begin{array}{ll} \text{бромид серебра} & - 3,0 - 15,0; \\ \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} & - 97,0 - 85,0. \end{array}$$

**Заявка на патент 2019127744 РФ**  
**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ**  
**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДВУХ**  
**ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ AgBr – Tl (ВАРИАНТЫ)**

Библиографическая ссылка	Заявка на Пат. 2019127744 РФ. Способ получения высокопрочной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы AgBr – Tl (варианты) / Жукова Л. В., Лашова А. А. Салимгареев Д. Д., Львов А. Е., Краснов Д. А. Заявл. 02.09.2019; Положительное решение от 17.02.2020
--------------------------	---

**Реферат**

Предлагаемый способ относится к получению галогенидных оптических материалов, обладающих эффективными многофункциональными свойствами, конкретно к получению высокопрозрачной в диапазоне от 1,0 до 67,0 мкм кристаллической керамики на основе двух фаз твердых растворов системы AgBr – Tl. Сложная гетерофазная среда, содержащая несколько фаз, какой является новая кристаллическая керамика на основе двух твердых растворов системы AgBr – Tl, позволяет сочетать в одном материале несколько функциональных свойств, таких как эффективную прозрачность в широком инфракрасном диапазоне и высокую стойкость керамики к различным внешним факторам с технологичностью ее получения.

1. Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы AgBr – Tl, характеризующийся тем, что соли AgBr и Tl чистотой 99,9999 мас. % загружают в ампулы из стекла «пирекс» с коническим дном, расплавляют в вакууме при температуре 470 – 480 °С, выдерживают 4 – 5 часов в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, после чего осуществляют перемещение ампулы со скоростью 3 – 4 мм в час в нижнюю зону установки, имеющей температуру 250 – 260 °С для образования за счет геометрического отбора двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, при этом кристаллическая ромбическая фаза имеет состав  $Tl_2AgBr_2I$ , а кубическая кристаллическая

фаза на основе бромида серебра и иодида одновалентного таллия содержит  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlI}$  при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

бромид серебра  $- 65,0 - 99,0$ ;  
иодид одновалентного таллия  $- 35,0 - 1,0$ .

2. Способ получения высокопрозрачной кристаллической керамики на основе двух твердых растворов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ , характеризующийся тем, что соли  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlI}$  чистотой 99,9999 мас. % загружают в ампулы из стекла «пирекс» с коническим дном, расплавляют в вакууме при температуре  $470 - 480^\circ\text{C}$ , выдерживают 4 – 5 часов в установке, реализующей вертикальный метод направленной кристаллизации, после чего осуществляют перемещение ампулы со скоростью 3 – 4 мм в час в нижнюю зону установки, имеющей температуру  $250 - 260^\circ\text{C}$  для образования за счет геометрического отбора двух твердых растворов кубической и ромбической фаз, при этом кристаллическая ромбическая фаза имеет состав  $\text{AgTl}_2\text{BrI}_2$ , а кубическая кристаллическая фаза на основе бромида серебра и иодида одновалентного таллия содержит  $\text{AgBr}$  и  $\text{TlI}$  при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

бромид серебра  $- 5,0 - 24,0$ ;  
иодида одновалентного таллия  $- 95,0 - 76,0$ .

**Заявка на патент 2019104270 РФ**  
**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ**  
**ВОЛОКОННЫХ СБОРОК НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ**  
**СВЕТОВОДОВ**

Библиографическая ссылка	Заявка на Пат. 2019104270 РФ. Способ получения инфракрасных волоконных сборок на основе галогенидных световодов / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Корсаков А. С., Корсакова Е. А., Лашова А. А. Заявл. 15.02.2019; Положительное решение от 03.09.2019
-----------------------------	---

**Реферат**

Предлагаемый способ относится к области получения ИК волоконных сборок из галогенидсеребряных световодов, получаемых методом экструзии из кристаллов твердых растворов системы AgCl-AgBr. Упорядоченные ИК волоконные сборки предназначены для передачи теплового изображения в среднем инфракрасном диапазоне (2-50 мкм) и востребованы для применения в промышленной и медицинской термографии с целью визуализации распределения теплового поля от удаленного объекта в диапазоне температур от -150°C до +900°C.

Способ получения инфракрасных волоконных сборок на основе галогенидсеребряных световодов, включающий получение световодов методом экструзии из монокристаллов твердых растворов хлорид-бромид серебра, их упаковку в структуру, отличающийся тем, что предварительно из монокристалла вырезают заготовку диаметром 14-16 мм, высотой 15-20 мм, после чего методом экструзии получают поликристаллическую заготовку с величиной зерна 500-600 нм диаметром 3 мм длиной  $430 \pm 5$  мм и вторично экструдируют для получения однослойных световодов диаметром 100 мкм с размером зерен 50-60 нм, из которых механической сборкой формируют гексагональную структуру из 19, 37 и 61 световода с последующим их уплотнением, при этом диаметр сборок составляет 500, 700, 900 мкм, и длиной –  $2,7 \pm 0,3$  м, причем, световоды содержат ингредиенты при следующем соотношении в мас. %:

хлорид серебра	25,0–75,0;
бромид серебра	75,0–25,0.

## Заявка на патент 2020111679 РФ ТЕРАГЕРЦОВЫЙ КРИСТАЛЛ

Библиографи-  
ческая  
ссылка

Заявка на Пат. 2020111679 РФ. Терагерцовый кристалл / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Южакова А. А., Львов А. Е., Корсаков А. С. Заявл. 20.03.2020; Положительное решение от 29.10.2020

### Реферат

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам, конкретно к ТГц кристаллам из которых изготавливают окна, линзы, пленки и оптические системы для работы в терагерцовом, миллиметровом, инфракрасном и видимом спектральном диапазонах. Терагерцовое излучение занимает спектральный диапазон от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн от 3000,0 до 30,0 мкм электромагнитного спектра. Оно не вызывает повреждений проникая в органическую среду и материалы по сравнению с ионизирующим излучением.

Существует проблема по разработке ТГц кристаллов пластичных, нетоксичных и негигроскопичных, обладающих высокой прозрачностью в ТГц, миллиметровом, инфракрасном и видимом диапазонах. При этом технология получения оптимального состава высокочистых ТГц кристаллов, включая изготовление терагерцовой оптики из них, должна быть ресурсо- и энергосберегающей, безотходной, экспрессной и недорогой, по сравнению с технологией получения высокотемпературных известных ТГц кристаллов.

Решение проблемы достигается за счет того, что терагерцовый кристалл, характеризующийся тем, что он выполнен на основе однофазных твердых растворов системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  и содержит бромид и иодида серебра при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Бромид серебра	– 65,0 – 95,0;
Иодид серебра	– 35,0 – 5,0;

Технический результат. Созданы нетоксичные, пластичные, негигроскопичные новые ТГц кристаллы на основе системы  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ , обладающие высокой прозрачностью в широком спектральном диапазоне – терагерцовом и миллиметровом – от 50 до 78 %, инфракрасном – до 78 % и видимом – до 65 %. Важную роль играет технологичность получения оптимального состава, структуры и высокой степени чистоты кристаллов, указанные в формуле и примерах.



Кристаллы нетоксичны, поэтому оптические изделия, изготовленные на их основе найдут широкое применение в медицине, фармацевтике и других областях народного хозяйства. Прозрачность кристаллов в видимой области позволит настраивать оптическую систему по гелий-неоновому лазеру, также как применяют кристаллический кварц.

### **Заявка на патент 2020111653 РФ ТЕРАГЕРЦОВЫЙ КРИСТАЛЛ**

Библиографическая  
ссылка

Заявка на Пат. 2020111653 РФ. Терагерцовый кристалл / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Корсаков А. С., Корсакова Е. А., Зиновьев М. М., Журавлева Е. В. Заявл. 20.03.2020; Положительное решение от 19.10.2020

### **Реферат**

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам, а именно к кристаллам для ТГц применения. ТГц излучение располагается в спектральном диапазоне от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн  $\approx 3,0$  мм – 30,0 мкм.

Терагерцовый диапазон от 0,2 до 3,0 ТГц в последние годы интенсивно исследуется, поскольку в этом диапазоне находятся информативные линии поглощения сложных органических молекул, которые являются основой взрывчатых и наркотических веществ.

Существует проблема по технологичному получению нетоксичных, негигроскопичных, пластичных кристаллов, прозрачных в терагерцовом и миллиметровом диапазонах, а также обладающих высокой оптической прозрачностью без окон поглощения в видимом и ИК диапазонах и востребованных для применения в медицине, фармацевтике, таможенном дистанционном контроле и в других областях.

Решение проблемы достигается за счет того, что терагерцовый кристалл, характеризующийся тем, что выполнен на основе однофазных твердых растворов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  содержит хлорида и бромида серебра при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

хлорид серебра – 10,0 – 90,0;

бромид серебра – 90,0 – 10,0.

Технический результат позволяет получать новые терагерцовые кристаллы на основе однофазных твердых растворов оптимального состава системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ . Кристаллы пропускают в широкой спектральной области – от терагерцового до миллиметрового, инфракрасного и видимого диапазонов с высокой оптической прозрачностью.

### **Заявка на патент 2020111674 РФ ТЕРАГЕРЦОВЫЙ КРИСТАЛЛ**

Библиографическая  
ссылка

Заявка на Пат. 2020111674 РФ. Терагерцовый кристалл / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Южакова А. А., Львов А. Е., Корсаков А. С. Заявл. 20.03.2020; Положительное решение от 30.10.2020

### **Реферат**

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам, конкретно к ТГц кристаллам, для изготовления ТГц оптики и оптических систем. ТГц излучение располагается в спектральном диапазоне от 0,1 до 10,0 ТГц, которое соответствует длинам волн от 3000 до 30,0 мкм

В последние годы интенсивно исследуется терагерцовый диапазон в области 0,2 – 1,0 ТГц, т. к. в этом диапазоне находятся линии поглощения сложных органических молекул, в том числе взрывчатых и наркотических веществ

Существует проблема по созданию пластичных и негигроскопичных кристаллов, прозрачных в терагерцовом, миллиметровом, видимом и инфракрасном спектральном диапазонах в сочетании с технологичностью их получения и оптической обработкой, которые должны быть энергосберегающими, безотходными и экспрессными.

Решение проблемы достигается за счет того, что терагерцовый кристалл, характеризующийся тем, что он выполнен на основе хлорида и бромида серебра, и дополнительно содержит твердый раствор бромида-иодида одновалентного таллия ( $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Хлорид серебра	– 5,0 – 20,0;
Бромид серебра	– 60,0 – 75,0;
Твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	– 35,0 – 5,0.

Технический результат позволяет получать новые ТГц кристаллы системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  оптимального состава, прозрачные в видимом, инфракрасном (0,5 – 50,0 мкм), терагерцовом и миллиметровом диапазонах – 0,05 – 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн 6000,0 – 30,0 мкм (см. примеры). Причем в диапазоне от 7,0 до 10,0 ТГц кристаллы обладают оптической прозрачностью до 78 %, что соответствует теоретическому пропусканию.

Кристаллы обладают уникальными для оптики химическими (негигроскопичны) и механическими (высокопластичны) свойствами с технологичностью получения, включающего экологически чистые, безотходные, ресурсо- и энергосберегающие процессы синтеза высококачественного сырья, роста кристаллов и их экспрессную, дешевую оптическую обработку, не требующей высококвалифицированного персонала.

#### **Заявка на патент 2020111664 РФ ТЕРАГЕРЦОВЫЙ КРИСТАЛЛ**

Библиографическая  
ссылка

Заявка на Пат. 2020111664 РФ. Терагерцовый кристалл / Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Юдин Н. Н., Корсаков А. С., Дорожкин К. В., Подзывалов С. Н. Заявл. 20.03.2020; Положительное решение от 12.11.2020

#### **Реферат**

Изобретение относится к терагерцовым (ТГц) материалам, а именно к ТГц кристаллам, которые используются в производстве ТГц оптики. В спектральном диапазоне от 0,1 до 10,0 ТГц, что соответствует длинам волн  $\approx 3,0$  мм – 30 мкм электромагнитного спектра, находится терагерцовое излучение, которое не вызывает повреждений (по сравнению с ионизирующим излучением), проникая в органические материалы.

Существует проблема по созданию кристаллов, обладающих оптической прозрачностью в ТГц и мм диапазонах, а также прозрачных в видимой и широкой инфракрасной области спектра, технология получения которых, включая изготовление ТГц оптики, должна быть ре-

сурсо- и энергосберегающей, безотходной, экологически чистой, экспрессной и дешевой, по сравнению с технологией получения известных ТГц кристаллов.

Решение проблемы достигается за счет того, что терагерцовый кристалл, характеризующийся тем, что выполнен на основе однофазных твердых растворов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{TlI}$  и содержит хлорида, бромида серебра и иодида одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Хлорид серебра	– 5,0 – 10,0;
Бромид серебра	– 70,0 – 85,0;
Иодид одновалентного таллия	– 25,0 – 5,0.

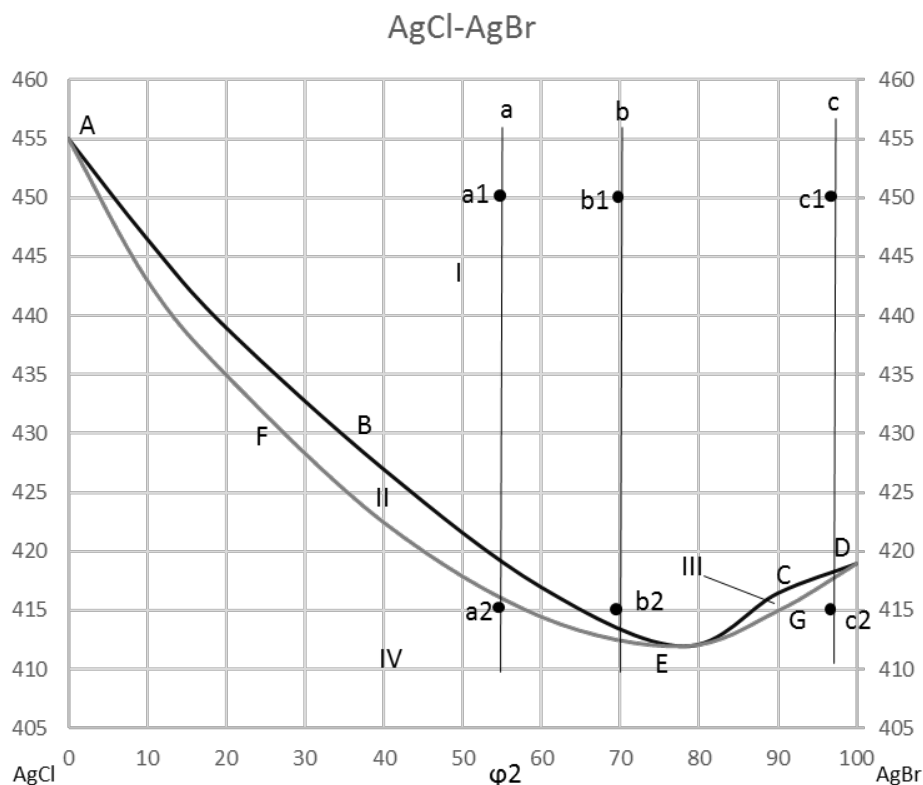
Технический результат позволяет получать новые терагерцовые кристаллы на основе однофазных твердых растворов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{TlI}$ , обладающих высокой оптической прозрачностью в ТГц области, а также в видимом, ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазонах спектра. По сравнению с известными ТГц кристаллами ( $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), разработанные ТГц кристаллы значительно дешевле в выращивании и обработке.

## Ключи к решению задач

### Ключ к решению задач к Главе 2

1.  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  представляет собой систему с неограниченной растворимостью компонентов в твердой и жидкой фазе с точкой эвтектики.

2. Если чистый  $\text{AgCl}$  имеет температуру кристаллизации около  $455^\circ\text{C}$ , то с появлением в системе  $\text{AgBr}$  и увеличением его доли в системе, температура кристаллизации твердого раствора начинает уменьшаться по линии ликвидуса  $ABE$  (рисунок ниже). Так продолжается до тех пор, пока доля  $\text{AgBr}$  не достигнет значения точки эвтектики  $E$ . При дальнейшем увеличении мольной доли  $\text{AgBr}$  температура кристаллизации начнет возрастать по линии ликвидуса  $ECD$  до значения  $419^\circ\text{C}$  – температуры плавления чистого  $\text{AgBr}$ . Аналогичная ситуация наблюдается и с температурой плавления. С появлением в системе  $\text{AgBr}$  и увеличением его доли в системе температура плавления твердого раствора  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  начинает уменьшаться по линии солидуса  $AFE$  (рисунок ниже), а затем начнет возрастать по линии солидуса  $EGD$ .



### 3. Особые точки:

- $E$  – точка эвтектики, 25 мол. %  $\text{AgCl}$ ,  $T = 412^\circ\text{C}$ . Число фаз равно трем ( $\Phi=3$ ). Вариантность системы равна нулю ( $f=3-\Phi=0$ );
- т.  $A$ , 100 мол. %  $\text{AgCl}$ ,  $T = 412^\circ\text{C}$ . Число фаз равно двум ( $\Phi=2$ ). Вариантность системы равна единице ( $f=2-\Phi=0$ );
- т.  $D$ , 100 мол. %  $\text{AgBr}$ ,  $T = 419^\circ\text{C}$ . Число фаз равно двум ( $\Phi=2$ ). Вариантность системы равна единице ( $f=2-\Phi=0$ ).

4. Система  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  с содержанием второго компонента ( $\text{AgBr}$ )  $a = 55\%$ ,  $b = 70\%$ ,  $c = 97\%$ ,  $T_1 = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 415^\circ\text{C}$ .

В точке  $a_1$  – расплав состава 45%  $\text{AgCl}$ , 55 %  $\text{AgBr}$ ;

В точке  $b_1$  – 1 расплав состава 30%  $\text{AgCl}$ , 70 %  $\text{AgBr}$ ;

В точке  $c_1$  – 1 расплав состава 3%  $\text{AgCl}$ , 97 %  $\text{AgBr}$ ;

В точке  $a_2$  – 1 твердая фаза состава 45%  $\text{AgCl}$ , 55 %  $\text{AgBr}$ ;

В точке  $b_2$  – 1 расплав состава 30%  $\text{AgCl}$ , 70 %  $\text{AgBr}$ ;

В точке  $c_2$  – 1 твердая фаза состава 3%  $\text{AgCl}$ , 97 %  $\text{AgBr}$ .

### 5. Области на фазовой диаграмме:

I – расплав системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ;

II – расплав системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  + кристаллы твердого раствора  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  обогащенные компонентом  $\text{AgCl}$ ;

III – расплав системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  + кристаллы твердого раствора  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  обогащенные компонентом  $\text{AgBr}$ ;

IV – твердый раствор  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$

6. Система  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  при температуре  $T_2 = 415^\circ\text{C}$ . Масса первого компонента равна 0,5 кг, второго – 0,61 кг.

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{0,61}{0,5 + 0,61} = 0,54.$$

При  $T = 415^\circ\text{C}$  система  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  заданного состава находится в твердой фазе. Температура начала кристаллизации составляет  $419,5^\circ\text{C}$ , а температура начала плавления твердого раствора составляет  $416,5^\circ\text{C}$

## Ключ крещению задач к Главе 4

### Задача 1

№ варианта	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>
1	0,005948
2	0,009005
3	0,007307
4	0,005948
5	0,003569
6	0,005948
7	0,004249
8	0,003569
9	0,001869
10	0,002889
11	0,002209
12	0,001528

### Задача 2

№ варианта	b	n
1	-0,08084	1,585227
2	-0,1253	1,182187
3	-0,13414	1,112878
4	-0,05949	1,207989
5	-0,02344	1,439225
6	-0,11779	1,385014
7	-0,03375	1,748353
8	-0,02598	1,656217
9	-0,02079	1,619858
10	-0,13209	1,069222

*Учебное издание*

Серия «Учебник УрФУ»

**Жукова** Лия Васильевна  
**Салимгареев** Дмитрий Дарисович  
**Корсаков** Александр Сергеевич  
**Львов** Александр Евгеньевич

# **Перспективные терагерцовые материалы: кристаллы и керамика**

Редактор *Е. Л. Михайлова*  
Верстка *А. А. Южаковой*

Подписано в печать 14.12.2020. Формат 60×84/16  
Бумага писчая. Ризография. Усл. печ. л. 17,9. Уч.-изд. л. 12,98.  
Тираж 51 экз. Заказ № 121

Издательство УМЦ УПИ  
620078, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф.2

Отпечатано в типографии  
Ризография НИЧ УрФУ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19